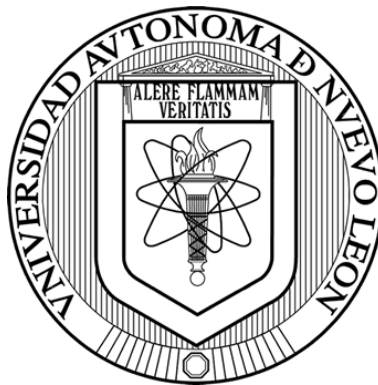


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



Determinación de la actividad fotoelectrocatalítica de materiales M_xO_y ($M = Pd, Cu, Sn$) / $BiOX$ ($X = Cl, Br, I$) en la reducción de CO_2

P R E S E N T A:

LQI. Williams Iván González Suárez

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN
CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

Octubre 2020

Determinación de la actividad fotoelectrocatalítica de materiales M_xO_y ($M = Pd, Cu, Sn$) / $BiOX$ ($X = Cl, Br, I$) en la reducción de CO_2

Aprobación de la Tesis:

DR. JUAN MANUEL MORA HERNÁNDEZ

Director de Tesis

DRA. LETICIA M. TORRES GUERRA

Evaluadora de Tesis

DRA. MARÍA ROCÍO ALFARO CRUZ

Evaluadora de Tesis

DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL

Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FIC



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

2020 / Septiembre / 07

DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
PRESENTE.-

Estimado Dr. Fajardo San Miguel,

Por medio de la presente, hago de su conocimiento que he finalizado la revisión del documento de TESIS, cuyo título es **“Determinación de la actividad fotoelectrocatalítica de materiales $MxOy$ ($M = Pd, Cu, Sn$) / $BiOX$ ($X = Cl, Br, I$) en la reducción de CO_2 ”**, que presenta el LQI. WILLIAMS IVÁN GONZÁLEZ SUÁREZ, como requisito parcial para obtener el grado de MAESTRO EN CIENCIAS, del programa MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL.

Por lo anterior, me permito informar a Usted que el documento CUENTA con la calidad y nivel CIENTÍFICO, adecuados para su defensa, por lo que dictamino que este trabajo sea APROBADO.

Asimismo, anexo a este documento el formato de evaluación correspondiente, donde hago saber mis comentarios y observaciones al respecto.

Sin otro particular por el momento, me despido y quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

Atentamente,

Dr. Juan Manuel Mora Hernández
Director de Tesis





UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FIC



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

2020 / Septiembre / 17

DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
PRESENTE.-

Estimado Dr. Fajardo San Miguel,

Por medio de la presente, hago de su conocimiento que he finalizado la revisión del documento de TESIS, cuyo título es **"Determinación de la actividad fotoelectrocatalítica de materiales $MxOy$ ($M = Pd, Cu, Sn$) / $BiOX$ ($X = Cl, Br, I$) en la reducción de CO_2 "**, que presenta el LQI. WILLIAMS IVÁN GONZÁLEZ SUÁREZ, como requisito parcial para obtener el grado de MAESTRO EN CIENCIAS, del programa MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL.

Por lo anterior, me permito informar a Usted que el documento CUENTA con la calidad y nivel CIENTÍFICO, adecuados para su defensa, por lo que dictamino que este trabajo sea APROBADO.

Asimismo, anexo a este documento el formato de evaluación correspondiente, donde hago saber mis comentarios y observaciones al respecto.

Sin otro particular por el momento, me despido y quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

Atentamente,

Dr. Leticia M. Torres Guerra

Evaluador





UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FIC



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

2020 / septiembre / 30

DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
PRESENTE.-

Estimado Dr. Fajardo San Miguel,

Por medio de la presente, hago de su conocimiento que he finalizado la revisión del documento de TESIS, cuyo título es **"Determinación de la actividad fotoelectrocatalítica de materiales $MxOy$ ($M = Pd, Cu, Sn$) / $BiOX$ ($X = Cl, Br, I$) en la reducción de CO_2 "**, que presenta el LQJ. WILLIAMS IVÁN GONZÁLEZ SUÁREZ, como requisito parcial para obtener el grado de MAESTRO EN CIENCIAS, del programa MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL.

Por lo anterior, me permito informar a Usted que el documento CUENTA con la calidad y nivel CIENTÍFICO, adecuados para su defensa, por lo que dictamino que este trabajo sea APROBADO.

Asimismo, anexo a este documento el formato de evaluación correspondiente, donde hago saber mis comentarios y observaciones al respecto.

Sin otro particular por el momento, me despido y quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

Atentamente,

Maria Rocio Alfaro Cruz
Evaluador



RESUMEN

Williams Ivan González Suárez

Fecha de Graduación: 27-10-2020

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ingeniería Civil

Título de estudio:

Determinación de la actividad fotoelectrocatalítica de materiales M_xO_y ($M = Pd, Cu, Sn$) / $BiOX$ ($X = Cl, Br, I$) en la reducción de CO_2

Número de páginas: xxx

Candidato para el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental

Propósito y Método de Estudio: En la búsqueda de disminuir la concentración y emisiones de CO_2 en el medio ambiente, se han desarrollado investigaciones centradas en el desarrollo de materiales que lleven a cabo esta tarea. Una alternativa de gran potencial, es la reducción química de la molécula de CO_2 hacia compuestos de interés comercial, tales como; metano (CH_4), monóxido de carbono (CO), ácido fórmico ($HCOOH$), entre otros. Se busca que dichos compuestos sean obtenidos a partir de tecnologías amigables con el medio ambiente y de bajo costo; tal es el caso de la fotoelectrocatalisis, proceso que se empleó en el presente proyecto de investigación para llevar a cabo la electroreducción de CO_2 . Uno de los puntos más importantes en la implementación de nuevas tecnologías se centra en

la innovación del desarrollo de materiales con eficiencias competitivas para poder llevar a cabo este proceso a una escala mayor. Centrándonos en este objetivo, se realizó la preparación de materiales novedosos basados en metales y óxidos metálicos (Pd, Cu₂O, SnO_x), en combinación con oxihaluros de bismuto (BiOX, X = Cl, Br, I). La síntesis de dichos materiales busca la mejora de las propiedades fisicoquímicas, que conlleven a su uso eficiente en procesos fotoelectrocatalíticos hacia la reacción de reducción de dióxido de carbono (RRCO₂). **Contribuciones y Conclusiones:** Algunos de los materiales empleados en este estudio mostraron la formación de una solución sólida (Pd-Cu₂O/C y Pd-SnO₂/C), lo cual propicia un mejoramiento en la interacción que existe entre los dos materiales. De acuerdo a lo que se ha estudiado en literatura de la RRCO₂, uno de los factores más importantes que se debe tomar en cuenta es la cinética de la reacción, debido a que dependiendo de la velocidad con que esta se lleve se formara uno u otro producto, es decir, si este paso se controla se pueden modificar los materiales para la obtención de algún producto de interés. El cálculo y análisis de las pendientes de Tafel fueron realizados con el propósito de entender si nuestros materiales son aptos para llevar a cabo la RRCO₂, y en función de la obtención de una menor pendiente a bajos sobrepotenciales, determinar cuál de nuestros materiales presenta una cinética adecuada para reducir la molécula de CO₂. Los materiales que presentaron dichos valores fueron los materiales que contenían Pd en su estructura. Con estos resultados se decidió llevar a cabo un análisis por DEMS, arrojando como resultado todos los posibles productos que se formarían en cada una de las superficies de los materiales; metano (CH₄), monóxido de carbono (CO), ácido fórmico (HCOOH) para los materiales Pd/C, Cu₂O/C, Pd-Cu₂O/C y Pd-SnO₂/C. Para el electrocatalizador SnO_x/C, el único producto arrojado fue el H₂. En este tipo de investigaciones se necesita determinar si los materiales realmente serían funcionales, además, si estos permanecerían inertes durante el proceso que se quiera llevar a cabo, por lo cual un análisis de estabilidad nos proporciona esta información, los materiales empleados en este trabajo mostraron una estabilidad adecuada a la hora de llevar a cabo la RRCO₂ (10 horas). Al igual que en los resultados anteriores, los materiales con átomos de Pd en la estructura mostraron

la mejor estabilidad. Si bien, los materiales basados en metales no preciosos $\text{Cu}_2\text{O/C}$ y SnO_2/C mostraron una estabilidad semejante, las perturbaciones que se observaron en pruebas cronoamperometricas son asociadas a la producción de H_2 . Por último, los resultados obtenidos en esta investigación muestran que los electrocatalizadores base paladio exhibieron la mejor actividad hacia la RRCO_2 , debido al menor tamaño y homogeneidad de partículas, lo cual promueve una mejor adsorción de la molécula de CO_2 en la superficie del material. Dichos electrocatalizadores fueron empleados para la generación de composites con los semiconductores BiOX , en una proporción molar de 1:0.5, electrocatalizador-fotocatalizador. Las actividades fotoelectrocatalíticas de mayor eficiencia se obtuvieron con el material $\text{Pd-SnO}_2\text{-BiOX/C}$ el cual incremento hasta 2 veces la actividad de los materiales individuales. Dicha mejora es atribuida a la mejora en la eficiencia de separación de cargas y una disminución en la recombinación de las mismas, además de un mejoramiento en la velocidad de absorción de la molécula de CO_2 ; así como, una efectiva actividad fotocatalítica bajo irradiación UV-Vis. En resumen, el análisis de resultados demuestra que los materiales $\text{Pd-SnO}_2\text{-BiOX/C}$, son eficientes para llevar a cabo la RRCO_2 y abren paso a un estudio más profundo en las propiedades fisicoquímicas de estos materiales, las cuales permitan mejorar en mayor grado el funcionamiento de estos materiales en esta reacción.

Dr. JUAN MANUEL MORA HERNÁNDEZ

Director de Tesis

DEDICATORIA

A mi familia, los cuales me han apoyado en todas las decisiones que he tomado y siempre han estado ahí, aunque sean lapsos turbulentos, también por la gran paciencia que me tienen y su constante motivación, gracias a ello este proyecto salió adelante. Este gran logro también es suyo.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer:

A mis padres y hermanos, por brindarme su apoyo incondicional en los buenos y malos momentos. Gracias por sus palabras y las enseñanzas durante todos estos años.

A mi director de tesis, el **Dr. Juan Manuel Mora Hernández**, por tomarse el tiempo necesario para poder guiarme durante el transcurso de este proyecto y por transmitirme su gran conocimiento en el área, además de su pasión y dedicación a la investigación.

A la **Dra. Leticia M. Torres Guerra**, quien fue mi tutora durante gran parte de este proyecto y con la cual sostuve pláticas decisivas en la permanencia del proyecto, además le agradezco por sus sabios consejos que me sirvieron para tomar una gran decisión de vida.

Gracias a la **Dra. Ali M. Huerta**, por compartir conmigo su experiencia y conocimiento en temas relacionados con mi proyecto de tesis ya que fueron de gran valor para mí.

A mis amigos: **Gustavo, Paco, Juany, Ariacna, Arturo, Chino, Osmani, Aarón y Sergio**, quienes han estado constantemente en los proyectos de mi vida, en la toma de decisiones y en los momentos más difíciles que he pasado, gracias por sus consejos y por soportarme en los momentos de histeria. Muchas gracias amigos.

Al cuerpo académico del Departamento de Ecomateriales y Energía: **Dr. Isaías Juárez, Dra. Elvira Zarazúa, Dr. Daniel Sánchez, Dra. Edith Luévano y Dra. Rocío Alfaro**. Gracias por sus consejos y aportaciones que se fueron desglosando durante mi paso por el departamento.

También agradezco a grandes amigos y colaboradores del departamento, la **Lic. Liliana**, al **Dr. Omar Carrasco, QFB. Silvia López, Laura** y al **M.C. Daniel Hernández**, los cuales fueron cruciales en la determinación de resultados en este proyecto.

A mis amigos y buenos compañeros de la maestría: **Mercedes, Alfredo, Eddy, Tais, Camilo, Bianca, Marisa, Gabriel, Luis, Ana, Julio, Sebastian, Gilberto**. Les agradezco por su amistad, convivencia y por compartir momentos increíbles los cuales hicieron más ameno y llevadero este proceso.

AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES

Principalmente al **Instituto de Ingeniería Civil**, de la **Universidad Autónoma de Nuevo León**, por darme la oportunidad de cursar la Maestría en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental.

Al **Departamento de Ecomateriales y Energía**, y al **Instituto de Ingeniería Civil**, por facilitarme la infraestructura necesaria para el desarrollo no solo teórico, sino también en el desarrollo experimental para poder obtener el grado de Maestría.

Al **Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología (CONACYT)**, por el financiamiento otorgado a través de la beca No. **CVU: 928983**.

Índice

Índice de Figuras	xvii
Índice de Tablas	xxii
CAPÍTULO I	1
1.- Introducción	1
1.1 El CO₂ y sus repercusiones ambientales	1
1.2 Fuentes de energía renovables como estrategia de remediación ambiental	5
1.2.1 Energía Solar	6
1.2.2 Energía eólica	8
1.2.3 Energía Geotérmica.....	9
1.2.4 Energía Hidráulica	10
1.2.5 Biomasa	11
1.3 Estrategias para la eliminación de CO₂	12
1.3.1 Hidrogenación catalítica	12
1.3.2 Captura y almacenamiento de carbono.....	13
1.3.3 Absorción en mares.....	13
1.4 Tecnologías emergentes para llevar a cabo la reducción de CO₂	14
1.4.2 Reducción electroquímica de CO ₂	14
1.4.2 Reducción fotocatalítica de CO ₂	20
1.4.2 La fotoelectrocatalisis aplicada en la reducción de CO ₂	24
1.5 Materiales empleados en la reducción foto(electro)catalítica de CO₂.....	25
1.5.1 Electrocatalizadores	25
1.5.2 Fotocatalizadores	28

1.5.3 Fotoelectrocatalizadores	30
2.- Antecedentes.....	31
3.- Aportación Científica	38
4.- Justificación	39
5.- Hipótesis.....	40
6.- Objetivo.....	40
6.1 Objetivo general.....	40
6.2 Objetivos específicos	40
CAPÍTULO II.....	41
2.- Metodología Experimental.....	41
2.1 Síntesis de materiales electrocatalíticos.....	41
2.1.1 Síntesis de los electrocatalizadores Pd/C y SnO _x /C	41
2.1.2 Síntesis del electrocatalizador Cu ₂ O/C	42
2.1.3 Síntesis de electrocatalizadores Pd-Cu ₂ O/C y Pd-SnO ₂ /C	43
2.2 Síntesis de materiales fotocatalíticos.....	43
2.3 Obtención de los compositos Metal/Óxido/Carbón.....	44
2.4 Caracterización de los materiales.....	44
2.4.1 Caracterización Estructural.....	45
2.4.1.1 Difracción de rayos X método en polvos (DRX)	45
2.4.1.2 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)	45
2.4.2 Caracterización Superficial	46
2.4.2.1 Microscopia electrónica de barrido	46

2.4.2.2.- Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	47
2.4.3 Caracterización de las propiedades ópticas y determinación del ancho de banda prohibida.	48
2.4.3.1 Determinación del ancho de banda prohibida (E_g).....	48
2.4.3.2 Reflectancia	49
2.4.3.3 Reflectancia difusa (Kubelka - Munk).....	50
2.4.4 Técnicas de caracterización electroquímica.	51
2.4.4.1 Voltamperometría Cíclica (VC).....	51
2.4.4.2 Espectroscopía diferencial de masas electroquímica (DEMS)	54
2.4.4.3 Cronopotenciometría	55
2.4.4.4 Cronoamperometría.....	56
2.4.4.5 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)	57
CAPÍTULO III.....	58
3.- RESULTADOS Y DISCUSIONES	58
3.1. Caracterización fisicoquímica de los electrocatalizadores.....	58
3.1.1.- Difracción de rayos X y análisis de área superficial (S_{BET})	58
3.1.2.- Caracterización morfológica de los electrocatalizadores	61
3.1.3.- Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS).....	63
3.2 Caracterización electroquímica	66
3.2.1 Voltamperometría Cíclica (VC).....	66
3.2.2 Determinación de la actividad electrocatalítica de los materiales en presencia de CO₂ por voltamperometría cíclica (CV)	69
3.2.2.1 Evaluación en solución Na ₂ SO ₄ 0.5 M @ 5 mV/s	69
3.2.2.2 Evaluación en solución KHCO ₃ 0.1 M @ 5 mV/s	72
3.2.2.3 Evaluación en la reducción de CO ₂ por voltametría lineal (LSV)	76

3.2.3 Pruebas de estabilidad y perspectiva de la reacción de reducción	78
3.2.4 Espectroscopia de masas diferencial electroquímica (DEMS)	80
3.3.- Caracterización fisicoquímica, óptica y morfológica de los materiales	
fotocatalizadores.	86
3.3.1.- Difracción de rayos X de los fotocatalizadores.	86
3.3.2.- Caracterización óptica y morfológica de los fotocatalizadores	87
3.4.- Caracterización electroquímica de los fotocatalizadores.	88
3.4.1.- Potencial de Circuito Abierto (OCP).	88
3.4.2.- Cronoamperometría.	90
3.4.3.- Espectroscopia de impedancia Electroquímica (EIS).	91
3.4.4.- Determinación electroquímica en la reducción de CO ₂ de los fotocatalizadores.	94
3.5.- Caracterización por DRX de los fotoelectrocatalizadores.	95
3.5.1 Difracción de Rayos X (DRX)	95
3.5.2 Caracterización electroquímica por voltametría cíclica (VC)	99
3.5.2.1 Fotoelectrocatalizadores Pd-BiOX/C (X = Cl, Br, I).....	100
3.5.2.2 Fotoelectrocatalizadores Cu ₂ O-BiOX/C (X = Cl, Br, I)	103
3.5.2.3 Materiales Pd-Cu ₂ O-BiOX/C	105
3.5.2.4 Materiales Pd-SnO ₂ -BiOX/C.....	108
CAPÍTULO IV.....	113
4.- Conclusiones y recomendaciones	113
4.1 Conclusiones	113
4.2 Recomendaciones	116
Referencias	118

Índice de Figuras

Figura 1.- Esquema de los componentes del sistema climático: procesos e interacciones .	1
Figura 2.- Emisiones de CO ₂ en kilotonnes, de los países de América Latina.	3
Figura 3.- Principales fuentes de emisiones de CO ₂ en México.	4
Figura 4.- Potencial y reservas de fuentes de energía a nivel mundial.	6
Figura 5.- Sistema Fotovoltaico.	8
Figura 6.- Sistema de generación de energía eólica.	9
Figura 7.- Esquema de una central hidráulica.	10
Figura 8.- Algunos productos obtenidos por hidrogenación del CO ₂ .	13
Figura 9.- Celda electroquímica de 3 vías.	16
Figura 10.- Mecanismo de reacción en zona de doble capa electrodo-electrolito.	18
Figura 11.- Flujo de electrones en una celda electroquímica.	20
Figura 12.- Mecanismo de electroreducción de la molécula de CO ₂ .	20
Figura 13.- Tipo de materiales de acuerdo a su conductividad y ancho de banda prohibida (bandgap).	22
Figura 14.- Mecanismo de fotoreducción de la molécula de CO ₂ .	23
Figura 15.- Sistema fotoelectroquímico	25
Figura 16.- Mecanismo de los posibles productos de formación de la electroreducción de la molécula de CO ₂ en materiales metálicos en función de el número de protones y electrones adquiridos.	28

Figura 17.- Transiciones electrónicas que ocurren en los materiales semiconductores.	49
Figura 18.- Efecto de la reflexión y transmisión de un haz de luz entre dos medios	50
Figura 19.- Señal de excitación de la voltamperometría cíclica: potencial-tiempo triangular.	52
Figura 20.- Perfiles concentración-distancia.....	53
Figura 21.- Perfiles de cronopotenciometría.....	56
Figura 22.- Perfil de cronoamperometría de un experimento normal.	57
Figura 23.- Espectros de rayos-X, de los materiales a) Pd/C, Cu ₂ O/C y SnO _x /C, b) Pd/C, Pd-Cu ₂ O/C y Pd-SnO ₂ /C y c) cálculo del tamaño de cristalito de los materiales y d) mediciones de adsorción-desorción (S _{BET}).	60
Figura 24.- Análisis de MET de los electrocatalizadores	63
Figura 25.- Espectros de XPS de los Electrocatalizadores: (a-b) Cu ₂ O/C, c) Pd/C, d) SnO _x /C, (e-f) Pd- Cu ₂ O/C y (g-h) Pd-SnO _x /C.	66
Figura 26.- Voltametría cíclica de los electrocatalizadores a) Pd/C Cu ₂ O/C y SnO _x /C; b) Pd/C, Pd-Cu ₂ O/C y Pd-SnO ₂ /C en una solución de KOH 0.5 M y saturada con N ₂	68
Figura 27.- Electroreducción de CO ₂ de los electrocatalizadores: a) Pd/C, b) Cu ₂ O/C, c) SnO _x /C, d) Pd-Cu ₂ O/C y e) Pd-SnO ₂ /C en una solución 0.5 M de Na ₂ SO ₄ a una velocidad de barrido de 5 mV/s.	72
Figura 28.- Electroreducción de CO ₂ de los electrocatalizadores: a) Pd/C, b) Cu ₂ O/C, c) SnO _x /C, d) Pd-Cu ₂ O/C y e) Pd-SnO ₂ /C en una solución 0.1 M de KHCO ₃ a una velocidad de barrido de 5 mV/s.	75

Figura 29.- (a-b) Voltamogramas lineal y gráficos de Tafel (c-d) de los electrocatalizadores en una solución de KHCO_3 0.1 M saturada con N_2 y CO_2 a una velocidad de barrido de 20 mV/s.	78
Figura 30.- a) Estabilidad electroquímica y b) densidad de carga durante la electroreducción de CO_2 y la evolución de hidrógeno a varios potenciales.	80
Figura 31.- Gráficos de corriente contra potencial obtenidas de la voltametría cíclica y corriente iónica (señal masa (m/z) obtenidas por DEMS) de los materiales estudiados. Empleando una velocidad de barrido de 2 mV/s.	83
Figura 32.- Gráficos corriente Faradaica contra corriente iónica con especies generadas durante la reacción de electroreducción de CO_2 . Obtenidos de la Figura 31.	83
Figura 33.- Corriente Faradaica para la reacción de evolución de hidrógeno y los perfiles correspondientes de corriente iónica obtenidos. El recuadro muestra la variación de la HER en un intervalo de -0.8 a -1.2 V/RHE. Solo se presenta el barrido de reducción.	84
Figura 34.- Mecanismo de reacción y selectividad de los materiales electrocatalizadores hacia la reacción de reducción de CO_2	85
Figura 35.- Difracción de rayos X, de los fotocatalizadores: BiOCl , BiOBr y BiOI	86
Figura 36.- Gráficos de UV-Vis con reflectancia difusa de los fotocatalizadores..	87
Figura 37.- Micrografías electrónicas de barrido de los fotocatalizadores: a) BiOCl , b) BiOBr y c) BiOI	88
Figura 38.- Potencial de circuito abierto de los fotocatalizadores: BiOCl , BiOBr y BiOI	90

Figura 39.- Cronoamperometrías correspondientes a los fotocatalizadores: BiOCl, BiOBr y BiOI.	91
Figura 40.- Espectroscopía de Impedancia Electroquímica de los fotocatalizadores: BiOCl, BiOBr y BiOI.....	92
Figura 41.- Gráficos Bode módulo y bode fase-ángulo.	93
Figura 42.- Voltametría lineal en la reducción de CO ₂ de los materiales fotocatalizadores.	94
Figura 43.- DRX correspondientes a los fotoelectrocatalizadores base paladio... 96	
Figura 44.- DRX correspondientes a los fotoelectrocatalizadores base cobre.	97
Figura 45.- DRX correspondientes a los Fotoelectrocatalizadores a) base paladio-cobre-BiOX y b) paladio-estaño-BiOX.....	99
Figura 46.- Fotoelectroreducción de CO ₂ de los materiales: a) Pd/C, b) Pd-BiOCl/C, c) Pd-BiOBr/C y d) Pd-BiOI/C, a una velocidad de barrido de 5 mV/s	102
Figura 47.- Resumen de la densidad de corriente obtenida a -0.8 V, en condiciones de saturación con CO ₂ y bajo irradiación UV-Vis.	102
Figura 48.- Fotoelectroreducción de CO ₂ de los materiales: a) Cu ₂ O/C, b) Cu ₂ O-BiOCl/C, c) Cu ₂ O-BiOBr/C y d) Cu ₂ O-BiOI/C, a una velocidad de barrido de 5 mV/s	104
Figura 49.- Resumen de la densidad de corriente obtenida a -0.8 V, en condiciones de saturación con CO ₂ y bajo irradiación UV-Vis.	105
Figura 50.- Fotoelectroreducción de CO ₂ de los materiales: a) Pd-Cu ₂ O/C, b) Pd-Cu ₂ O-BiOCl/C, c) Pd-Cu ₂ O-BiOBr/C y d) Pd-Cu ₂ O-BiOI/C, a una velocidad de barrido de 5 mV/s	107

Figura 51.- Resumen de la densidad de corriente obtenida a -0.8 V en condiciones de saturación con CO ₂ y bajo irradiación UV-Vis.	108
Figura 52.- Foelectroreducción de CO ₂ de los materiales: a) Pd-SnO ₂ /C, b) Pd-SnO ₂ -BiOCl/C, c) Pd- SnO ₂ -BiOBr/C y d) Pd- SnO ₂ -BiOI/C, a una velocidad de barrido de 5 mV/s	109
Figura 53.- Resumen de la densidad de corriente obtenida a -0.8 V, en condiciones de saturación con CO ₂ y bajo irradiación UV-Vis.	110
Figura 54.- Resumen de la densidad de corriente obtenida a -0.8 V y -1.0 V, de los materiales Pd-BiOX/C, Cu ₂ O-BiOX/C. Pd-Cu ₂ O-BiOX/C y Pd-SnO ₂ -BiOX/C en condiciones de saturación con CO ₂ y bajo irradiación UV-Vis.	111

Índice de Tablas

Tabla 1. Reacciones electroquímicas para la RRCO_2 en función del potencial termodinámico.....	26
Tabla 2.- Calculo de parámetros de DRX	61
Tabla 3.- Comparación de los potenciales obtenidos a un valor de -0.2 V (Pd/C, Pd- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{C}$ y Pd- SnO_2/C) y a -1.0 V ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{C}$ y SnO_x/C) en solución electrolítica de Na_2SO_4 0.5 M y KHCO_3 0.1M.....	76

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

CO ₂	Dióxido de Carbono
CO	Monóxido de Carbono
eV	Electronvoltio
g	Gramos
°C	Grados Celsius
H ₂	Hidrógeno
CH ₃ OH	Metanol
HCOOH	Ácido Fórmico
h	Horas
kg	Kilogramos
kJ	Kilojoules
kPa	Kilopascal
kV	Kilovoltio
w	Watts
M	Molar
ml	Mililitros
mg	Miligramos
min	Minutos
mA / cm ⁻²	Densidad de Corriente
μmol	Micromol
nm	Nanómetro
pH	Potencial de Hidrógeno

CAPÍTULO I

1.- Introducción

1.1 El CO₂ y sus repercusiones ambientales

A lo largo de su existencia, nuestro planeta ha sufrido severos cambios climáticos, desde eras de hielo hasta períodos prolongados de calor extremo, esto debido a procesos naturales de adaptación y evolución del planeta. Desde finales del siglo XIX un incremento de la temperatura media del planeta ha llamado la atención, y puesto en alerta a las principales organizaciones encargadas del monitoreo climático ambiental [1]. Dicho aumento de temperatura ha presentado una interacción directa con la atmósfera, los océanos, los depósitos de hielo en zonas glaciares, los continentes, y muy importante; la vida en el planeta. La interacción de estos componentes y condiciones ambientales se representa en el siguiente diagrama de la **Figura 1**:

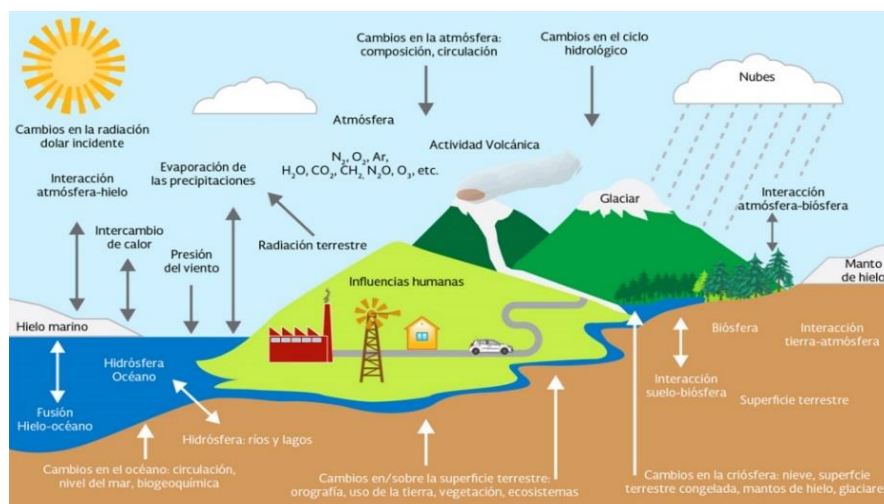


Figura 1.- Esquema de los componentes del sistema climático: procesos e interacciones [2].

Un factor clave para a tomar en cuenta, es que nuestro planeta ha tenido un crecimiento acelerado y exponencial, tanto en la población, como en los avances tecnológicos, el cual influye directamente en altos requerimientos energéticos a nivel mundial. Para cubrir esta demanda, a lo largo de los años la humanidad ha recurrido a la generación de energía mediante procesos de combustión de recursos fósiles tales como el petróleo, gas natural, carbón y madera entre otros [3]. Aunque estos recursos no renovables pueden producir energía con una eficiencia aceptable y a bajo costo, estos liberan una gran cantidad de compuestos tóxicos al medio ambiente, incluidos óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre, compuestos radioactivos, metales pesados, compuestos orgánicos volátiles y dióxido de carbono (CO_2). Este último al igual que el metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O), carbono negro (CN) y diversos compuestos fluorados son conocidos como Compuestos y Gases de Efecto Invernadero (GEI) [4]. A nivel mundial, los países y regiones con mayor generación de emisiones de CO_2 son: China (10.6 millones de kilotones), Estados Unidos de América (5.1 millones de kilotones) y la Unión Europea (3.4 millones de kilotones), quedando Brasil y México en los puestos 15 y 16 con 486,229 y 472,017 kilotones respectivamente, y siendo estos dos países los que se encuentran en primer y segundo lugar en emisiones de CO_2 de América Latina, lo cual se puede observar en la **Figura 2** [5].

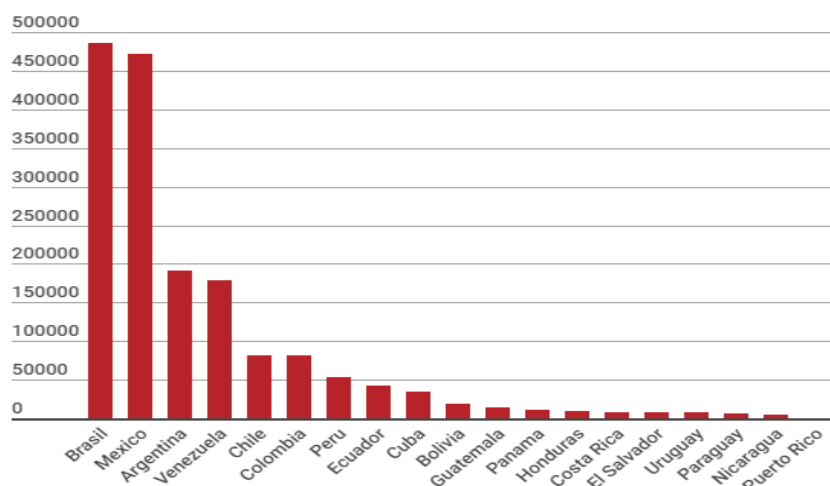


Figura 2.- Emisiones de CO₂ en kilotones, de los países de América Latina [6].

En México, la mayor fuente de emisiones de GEI son generadas por el sector energético. Dentro de esta categoría la principal fuente de emisiones de CO₂ proviene de procesos relacionados con la quema de combustibles. Las actividades relacionadas al transporte personal y de bienes contribuye a la generación de GEI en un 39 %, seguida por las industrias de la generación de energía (38 %), industria manufacturera y de la construcción (15 %), así como de otros sectores (8 %) (**Figura 3**) [7].

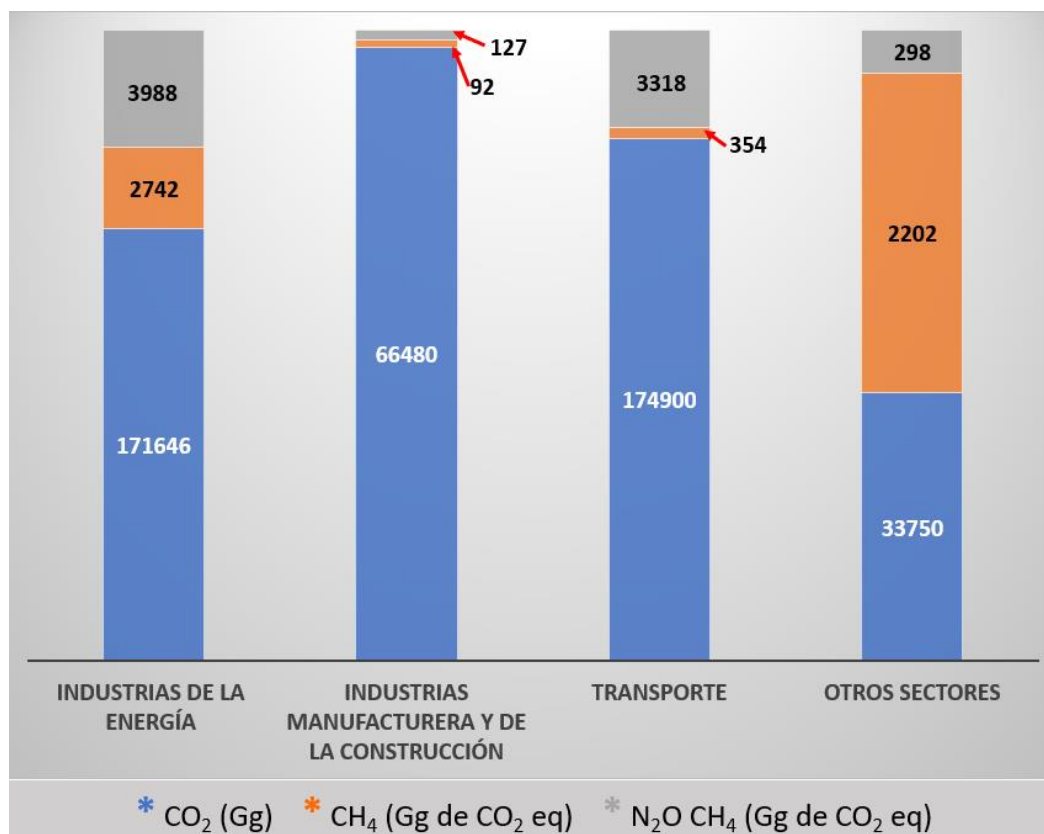


Figura 3.- Principales fuentes de emisiones de CO₂ en México [8].

El dióxido de carbono es un compuesto inofensivo a simple vista, es inodoro e incoloro, no es tóxico para los humanos, se produce de forma natural y sirve como fuente primaria de carbono en la fotosíntesis de plantas y cultivos. Sin embargo, es un GEI que absorbe el calor infrarrojo que se refleja en la tierra desde el sol. Se ha demostrado que este exceso de calor atrapado en la atmósfera se correlaciona muy bien con el aumento de la temperatura global promedio. El aumento en la concentración atmosférica de CO₂ ha llamado la atención de manera alarmante, llevando a la sociedad en general a tomar conciencia y caer en cuenta que esta tendencia de calentamiento global podría conducir a un cambio climático catastrófico [9]. Con base en estos antecedentes, la comunidad científica ha

enfocado un especial interés en el estudio y aplicación de tecnologías para limitar las emisiones de CO₂, así como llevar a cabo la captura y conversión de este GEI en productos no dañinos, o de interés comercial, con la finalidad de reducir la concentración de este y evitar una catástrofe global climática.

Existen varias opciones para controlar las emisiones de CO₂: i) Utilizar fuentes de energía renovables sustentables las cuales no generan este GEI, ii) La captura y conversión de CO₂ a productos menos dañinos o productos de interés comercial (reactivos químicos y/o combustibles); así como, iii) La captura y confinamiento de CO₂, entre otros. En la sección 1.3 se detallan cada una de estas opciones.

1.2 Fuentes de energía renovables como estrategia de remediación ambiental

Las fuentes de energía renovables son recursos naturales empleados para la producción de energía mediante procesos limpios; es decir, sin generar GEI. Por lo tanto, contribuyen al cuidado y conservación del medio ambiente. La energía producida por estos medios se genera de manera continua y a diferencia de los combustibles fósiles, es inagotable. Para hacer frente a los efectos de contaminación ambiental y el agotamiento de los combustibles fósiles, las energías renovables son una alternativa de gran impacto ambiental.

Las principales fuentes de energías renovables son las energías: eólica, solar hidráulica, geotérmica, energías marinas y la biomasa. Actualmente, las energías renovables contribuyen al 26% de generación de energía a nivel mundial con respecto al consumo total de energía primaria [10]. Diversos factores tales como la gran dependencia energética de los países industrializados, el agotamiento y

encarecimiento de los recursos energéticos fósiles y efectos antropogénicos, reafirman la necesidad de implementación de sistemas basados en fuentes de energía renovables [11-13]. A continuación, se presenta un gráfico (**Figura 4**) en el cual se observa el potencial y las reservas de energía a nivel mundial.

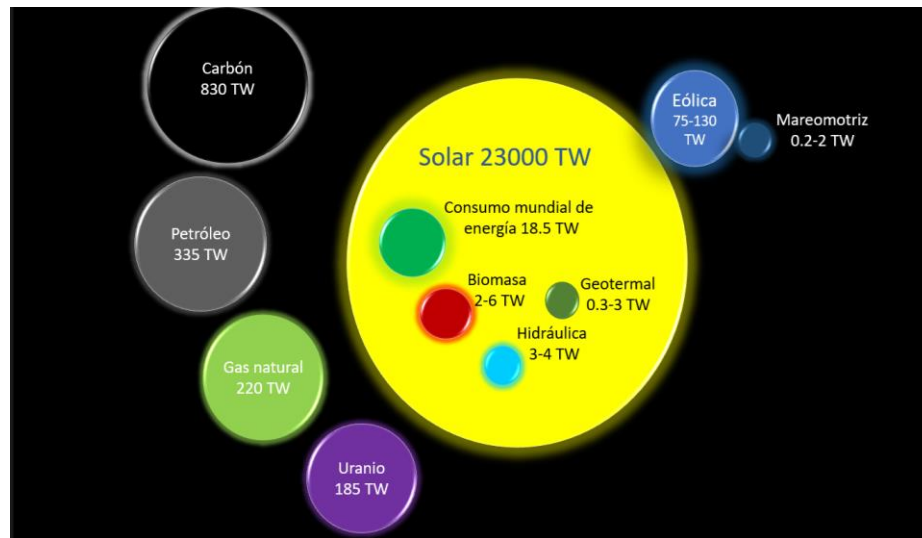


Figura 4.- Potencial y reservas de fuentes de energía a nivel mundial [14].

Las fuentes de energía renovables descritas anteriormente se describen a continuación.

1.2.1 Energía Solar

La energía del sol se desplaza a través del espacio en forma de radiación electromagnética, llegando una parte de esta energía a la atmósfera terrestre. Una parte de esta energía es absorbida por la atmósfera y por el suelo, la restante es reflejada directamente al espacio, menos de la mitad de la radiación solar llega efectivamente a la superficie terrestre, siendo esta parte la que podemos utilizar con fines energéticos [15]. Un ejemplo para realizar la conversión de energía solar a

electricidad es mediante el empleo de celdas fotovoltaicas, las cuales dependen de la interacción de los fotones con la última capa de electrones de dicho material y su capacidad para superar un intervalo de energía particular (bandgap) para llevar a cabo procesos de transferencia de carga. Estos materiales de tipo semiconductor se colocan en forma de cascada para evitar pérdidas de energía en el proceso de conversión [16]. Así mismo, este tipo de módulos generan energía eléctrica directamente de la luz, esto sin emisión de GEI, ruido, o alguna vibración. Aunque la luz solar es gratuita e ilimitada, el costo para la generación de energía es alto, por lo que desde hace varias décadas se continúa trabajando en el desarrollo de materiales abundantes de bajo costo que permitan abaratar el costo de fabricación de dispositivos fotovoltaicos. En la actualidad, el alto costo de este tipo de sistemas radica en que si bien, la manufactura de materiales empleados eleva los precios de producción, el porcentaje de conversión de energía solar es bajo ($\approx 25\%$ en paneles base silicio) por lo que requiere de una gran área de superficie para generar pequeñas cantidades de energía eléctrica [17]. En la actualidad, las celdas de silicio son las más utilizadas. Por este tipo de ventajas, el sistema fotovoltaico (**Figura 5**) es una fuente prometedora de generación de electricidad, la cual genera un ahorro en los recursos energéticos y suprime las emisiones de CO_2 de manera significativa [18, 19].



Figura 5.- Sistema Fotovoltaico [20].

1.2.2 Energía eólica

Es una de las principales fuentes de energía generadora de electricidad, es una tecnología madura, competitiva y libre de generación de contaminantes, [21] la cual convierte la energía generada por el viento a energía eléctrica mediante el uso de turbinas (**Figura 6**) [22]. Esta turbina aprovecha el movimiento del viento utilizando aspas aerodinámicamente diseñadas para capturar la energía del viento y convertirla en potencia mecánica rotativa [23]. En la actualidad los generadores se utilizan en áreas con vientos frecuentes, como zonas costeras, áreas montañosas o islas. La energía del viento está relacionada con el movimiento de las masas de aire que se desplazan de área de alta presión atmosférica hacia áreas adyacentes de baja presión con velocidades proporcionales al gradiente de presión [24].

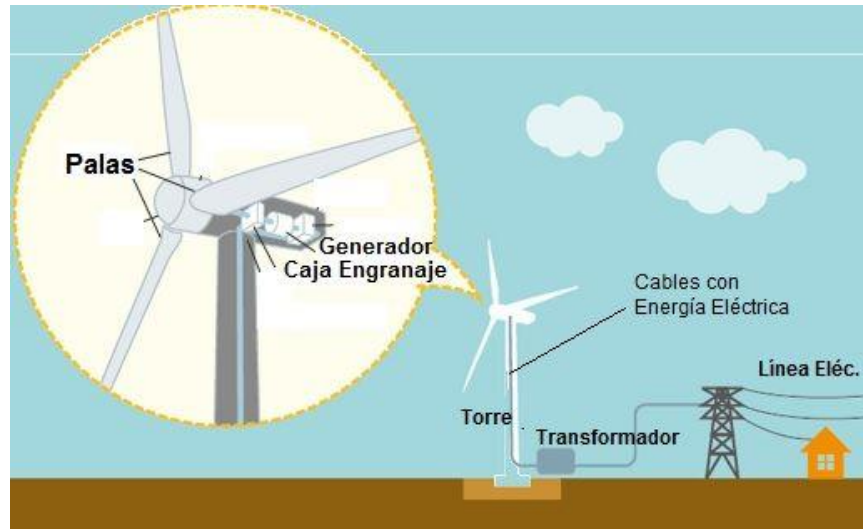


Figura 6.- Sistema de generación de energía eólica [25].

1.2.3 Energía Geotérmica

El término “geotermia” está relacionado con todo fenómeno que se refiera al calor almacenado en el interior de la tierra, denominándosele energía geotérmica a la energía derivada de este calor. Este calor se produce al ocurrir una desintegración espontánea, natural y continua de los isótopos radioactivos que existen en muy pequeña cantidad en todas las rocas naturales [26]. La energía geotérmica proviene de la diferencia de temperaturas de la superficie terrestre y la temperatura existente en su interior, lo cual provoca un flujo de calor continuo de calor hacia la superficie terrestre. Para la producción de electricidad, se aprovecha la salida del vapor de las fuentes geotérmicas, las cuales activan turbinas que provocan la marcha de generadores eléctricos. Para esto, es necesario que la temperatura del agua subterránea sea superior a los 150 °C, en cambio al utilizar la tecnología de ciclo binario, la temperatura que se necesita para activar los generadores es de 100 °C (esta tecnología provoca que el agua transfiera su calor a otro fluido que vaporiza a menor temperatura). Una de las grandes ventajas de la producción de electricidad

mediante procesos geotérmicos, es que no es intermitente como ocurre con la gran mayoría de las renovables, sino que la producción es constante y previsible; por lo cual su suministro es confiable para satisfacer la demanda eléctrica base [15].

1.2.4 Energía Hidráulica

Una corriente de agua contiene dos formas de energía: cinética, por la velocidad que esta lleva; y potencial, por su elevación. Por lo general la energía cinética, no es suficiente como para ser utilizable, por lo que normalmente se trata de explotar la energía potencial entre dos puntos a diferentes alturas. Actualmente, este tipo de energía se utiliza para la obtención de electricidad en las centrales hidráulicas. Este tipo de tecnología aprovecha la energía potencial del agua, la cual es retenida en algún embalse o presa y se deja caer por una tubería, colocando a su salida una turbina, la cual comienza a girar y este giro pone en marcha un generador eléctrico obteniéndose así la electricidad, esto se presenta en la **Figura 7** [15].

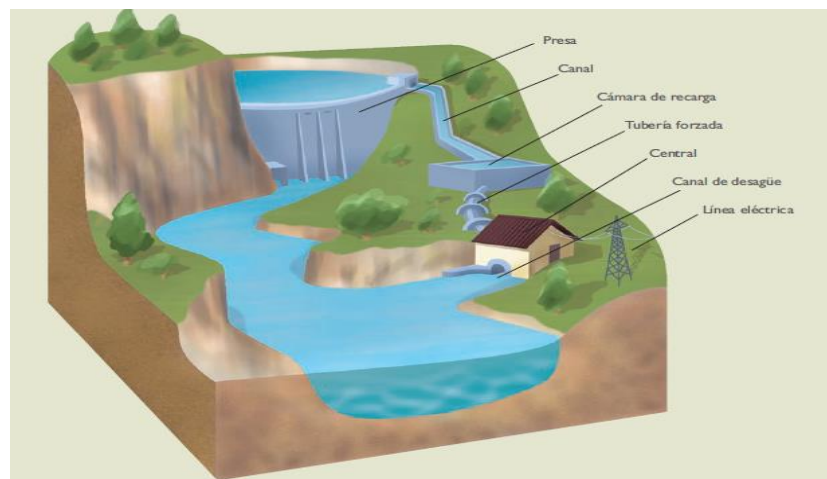


Figura 7.- Esquema de una central hidráulica [27].

1.2.5 Biomasa

El concepto de generación de energía por biomasa está basado en los modelos de captación y acumulación de energía solar por especies vegetales a través del proceso de fotosíntesis. Esta forma de captación de energía es la única fuente renovable que a la vez conlleva un almacenamiento. El término biomasa abarca un conjunto heterogéneo y variado de materia orgánica y se emplea para denominar a la fuente de energía basada en la transformación de la materia orgánica utilizando, normalmente un proceso de combustión. Existen diferentes fuentes de biomasa: i) biomasa natural; la cual procede de los árboles, ii) biomasa residual; la cual procede de explotaciones agrícolas, forestales o ganaderas y residuos sólidos urbano y iii) cultivos energéticos; estos son cultivos que no generan productos alimenticios y se aprovechan energéticamente. El tipo de producto que se obtiene de este tipo de fuente de energía son los denominados biocombustibles, los cuales a su vez pueden ser sólidos, líquidos y gaseosos. Algunas de las ventajas para el uso de biomasa son; el balance de emisiones de CO₂, esto quiere decir que al ocurrir la combustión de la biomasa sí se genera CO₂, pero en cantidades análogas a las que fueron captadas previamente por las plantas durante su fase de crecimiento, por lo que su combustión no supone un incremento neto de este gas en la atmósfera. Adicionalmente, la biomasa no contiene cantidades excesivas de azufre, por lo que su combustión no contribuye a la lluvia ácida. El rendimiento de la conversión energética para este proceso es un factor importante, la fracción del total de la energía incidente (energía solar) que se transforma en la forma de energía de interés (energía de la biomasa) ronda el 3%, mientras que la media para el caso de las plantas de cosecha anual no sobrepasa el 1% [15, 26, 28].

1.3 Estrategias para la eliminación de CO₂

1.3.1 Hidrogenación catalítica

La hidrogenación catalítica es un tipo de reacción química basado en la adición de hidrógeno (H₂) a otro compuesto. El objetivo habitual de esta reacción es la generación de compuestos orgánicos insaturados, tales como alquenos, alquinos, cetonas, nitrilos y aminas. La mayoría de las hidrogenaciones se producen mediante la adición directa de hidrógeno diatómico bajo presión y en presencia de un catalizador. Dependiendo del tipo de sustrato, las condiciones de reacción pueden ser vigorosas. Como el H₂ no es capaz de adicionarse al sustrato orgánico con una rapidez adecuada, se requiere de la presencia de un catalizador metálico para promover la ruptura de los enlaces H-H. Entre estos puede mencionarse al paladio soportado en carbono [29], el níquel Raney [30] y el dióxido de platino [31]. Los enlaces múltiples entre el carbono y un heteroátomo (como O o N) pueden hidrogenarse también, a estos procesos se les suele denominar reacciones de reducción. Un ejemplo típico de hidrogenación es la adición de hidrógeno a los dobles enlaces, convirtiendo los alquenos en alcanos. La hidrogenación tiene importantes aplicaciones en la industria farmacéutica, petroquímica y alimentaria [32]. Este tipo de reacción puede ser aplicado a la molécula de CO₂, el cual puede ser convertido a metano, metanol o algún compuesto de interés comercial (**Figura 8**) utilizando diferentes tipos de catalizadores, Ru/TiO₂ [33], (PMe₃)₄Ru(Cl)(OAc), Sc(OTf)₃, ROH, (PNN)Ru- (CO)(H) [34], SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂ y CeO₂ [35], entre otros.

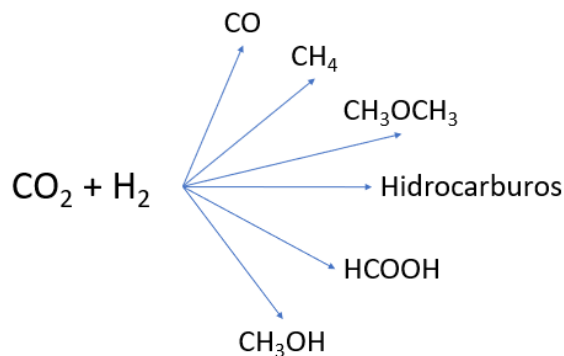


Figura 8.- Algunos productos obtenidos por hidrogenación del CO_2 .

1.3.2 Captura y almacenamiento de carbono

La captura y almacenamiento de carbono (CAC) es la propuesta de una técnica para retirar dióxido de carbono de la atmósfera terrestre, y/o evitar que se acumule en ella. La CAC consiste en separar el CO_2 emitido por la industria y la generación de energía en los procesos de combustión, y transportarlo a un lugar de almacenamiento geológico para aislarlo de la atmósfera a largo plazo. El proceso químico de captura de CO_2 es energéticamente costoso con la desventaja de producir CO_2 adicional durante la captura de éste. Este proceso sólo retarda la liberación del CO_2 que no se puede almacenar indefinidamente. Sin embargo, este CO_2 podría ser usado de formas múltiples como precursor químico de interés [36].

1.3.3 Absorción en mares

El dióxido de carbono se disuelve más fácilmente en agua fría que en agua caliente. También se disuelve más fácilmente en agua salada que en agua dulce, ya que el agua salada contiene iones de carbonato. La reacción del dióxido de carbono con el carbonato produce ácido carbónico; debido a esta reacción, sólo el 0.5% del carbono inorgánico del agua salada se encuentra en forma de gas de dióxido de

carbono. Los niveles de concentración de dióxido de carbono en el agua salada son tan bajos que siempre puede capturar más CO_2 desde la atmósfera. Si la misma agua permanece en la superficie y se calienta poco a poco a medida que se mueve por la superficie de la tierra, este CO_2 será devuelto a la atmósfera de forma relativamente rápida. Sin embargo, si el agua que contiene CO_2 se hunde en el océano este puede permanecer almacenado durante más de 1000 años antes de que la circulación del océano lo devuelva a la superficie [37].

1.4 Tecnologías emergentes para llevar a cabo la reducción de CO_2

1.4.2 Reducción electroquímica de CO_2

Una alternativa viable para la captura y conversión del CO_2 es el proceso de electroreducción. Este es un proceso potencial para el almacenamiento y generación de energías renovables, el cual no solo tiene la ventaja de reemplazar las fuentes de energía basadas en combustibles fósiles, también puede ser implementado como estrategia de remediación y control para evitar la producción excesiva de emisiones de CO_2 [38].

La electroquímica, es una rama de la ciencia basada en reacciones químicas que involucran la transferencia de carga eléctrica, las cuales están relacionadas con procesos que se generan en la interfase entre un sólido y un electrolito. En cuanto a las celdas electroquímicas, estas se emplean principalmente en dos aplicaciones:

- a) Convertir la energía eléctrica en química.
- b) Convertir energía química en eléctrica.

En donde, ambos procesos son llevados a cabo mediante reacciones de tipo oxidoreducción (redox).

Una celda electroquímica es un dispositivo que consta de tres electrodos:

- Electrodo de trabajo; es aquel en el cual se lleva a cabo la reacción electroquímica la cual se está llevando a cabo.
- Electrodo de referencia, es aquel electrodo cuyo potencial se mantiene invariable. Este potencial es independiente del electrolito y la concentración que se esté utilizando. De este electrodo se conoce su potencial con respecto al electrodo normal de hidrógeno y con el cual podemos determinar el potencial de un electrodo no conocido.
- Por último, se tiene el contraelectrodo o electrodo auxiliar, es aquel que se emplea para permitir el paso de la corriente eléctrica a través de algún electrolito, sin que estos interactúen entre sí. Los contraelectrodos se encuentran sumergidos en una solución electrolítica, tal como se muestra en la **Figura 9**. Los contraelectrodos funcionan como una interfase entre el conductor iónico y un conductor eléctrico, en las reacciones de reducción y oxidación, que junto con el electrolito son capaces de producir electricidad por la acción química dentro de la celda o en otro caso producir una acción química por la adición de electricidad a través de la solución.

En una celda electroquímica el cátodo es el electrodo en el cual se generan las reacciones de reducción, mientras que el electrodo en el que ocurren las reacciones de oxidación se conoce como ánodo.

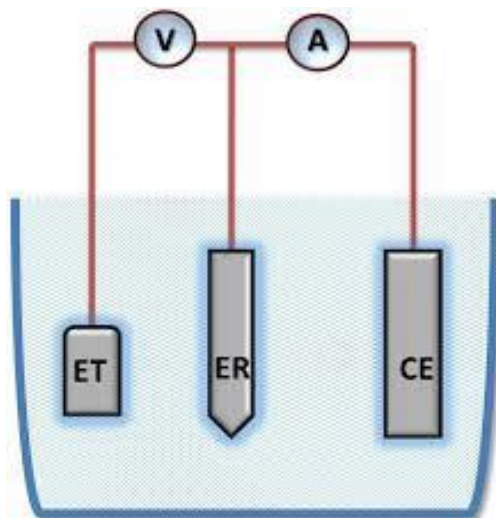


Figura 9.- Celda electroquímica de 3 vías.

Las celdas electroquímicas se pueden clasificar como celdas galvánicas y electrolíticas. Las celdas galvánicas son empleadas en la producción de energía eléctrica. Mientras que las celdas electrolíticas, consumen electricidad de una fuente de poder externa y llevan a cabo una reacción química específica.

En una celda electroquímica puede ocurrir un proceso reversible, en el cual un cambio de dirección de la corriente produce una inversión de la reacción. Sin embargo, existe el proceso denominado irreversible en donde la inversión de la corriente produce diferentes reacciones. Uno de los aspectos más importantes a considerar es la buena conductividad que debe existir entre el electrodo y el electrolito. Ya que estos deberán de presentar una buena conductividad eléctrica con el fin de minimizar cualquier caída de potencial.

La conducción de la corriente eléctrica dentro de la celda electroquímica se puede dar por tres formas: 1) los electrones que se producen en los electrodos provocan

una corriente eléctrica al moverse desde el ánodo hacia el cátodo a través de un conductor externo; 2) dentro de la solución electrolítica el flujo de corriente se debe a la migración tanto de los cationes como de los aniones, los primeros desde el ánodo hacia el cátodo y los segundos en dirección opuesta; 3) el tercer tipo se da en la superficie de ambos electrodos dándose un proceso de óxido/reducción.

La corriente que fluye en una celda a través de la interfase electrodo-solución tiene su origen en dos fuentes. La primera de ellas es la corriente faradaica, la cual es la corriente originada por los procesos de oxidación o la reducción de las especies en solución. Mientras que la segunda es la corriente capacitiva (o carga) la cual es importante en las curvas de intensidad de corriente vs potencial y la cual es observable debido a la existencia de la doble capa que se forma en la interfase electrodo-solución. Esta corriente se denomina corriente no faradaica.

La corriente no faradaica supone la formación de una doble capa eléctrica la cual se forma en la superficie de separación del electrodo y la solución. Cuando al electrodo el cual se encuentra sumergido en un electrolito se le aplica un potencial, se genera un exceso de corriente (o una diferencia) en un brote momentáneo de carga negativa en la superficie del material. En consecuencia, de la movilidad de los iones, la capa de solución adyacente al electrodo adquiere inmediatamente una carga opuesta. Este efecto se representa en la **Figura 10** y fue propuesto por Stern en 1924.

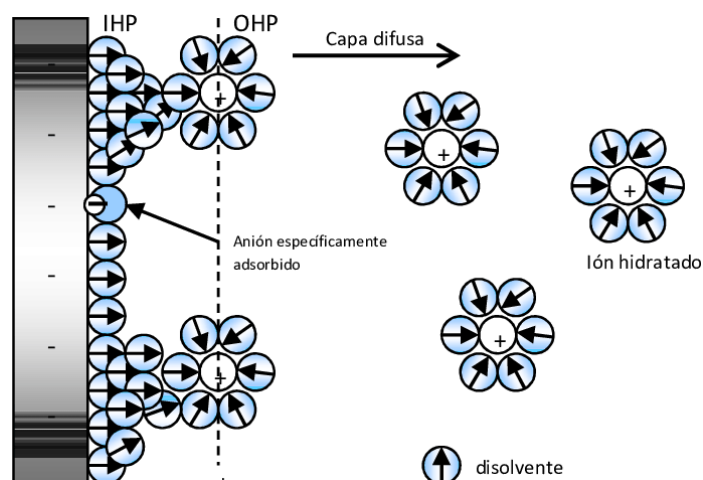


Figura 10.- Mecanismo de reacción en zona de doble capa electrodo-electrolito.

Cuando el electrodo metálico presenta un exceso de cargas, q^m , ya sea de signo positivo o negativo se genera un desequilibrio electrónico. Para equilibrar electrónicamente dicho exceso, se forman tres capas iónicas en la solución: a) Una capa de iones, la cual toca la superficie del electrodo, esta define el plano exterior de Helmholtz (IPH); b) La capa continua de iones es definida como el plano exterior de Helmholtz (OPH). En donde, en este plano se puede encontrar la mayoría de los cationes y algunos aniones. Por último, se encuentra la c) capa difusa de cargas mixtas la cual se extiende dentro de la solución.

Los sistemas electroquímicos proporcionan tres ventajas interesantes sobre los reactores químicos heterogéneos:

- I. Los dispositivos electroquímicos no están limitados por los ciclos termoquímicos tradicionales, lo que significa que su eficiencia alcanzable es a menudo significativamente mayor que su contraparte química de combustión.

- II. Se tiene un control directo de la energía libre de superficie del catalizador a través del potencial del electrodo, permitiendo que la velocidad de reacción y la selectividad del camino sean marcadas con precisión.
- III. Es posible evitar la reacción directa entre precursores a través de procesos redox complementarios en dos catalizadores separados, lo que permite a los investigadores adaptar las propiedades necesarias para cada proceso redox de forma independiente.

Lo anterior puede direccionar rutas específicas de reacción en función del catalizador empleando para llevar a cabo una reacción en específico, esto sin modificar parámetros tales como medios de reacción, temperatura, concentraciones de reactivos, presiones, entre otros. Esta característica permite que ocurran reacciones únicas que no serían posibles en los sistemas convencionales, en la **Figura 11**, se detalla un sistema electroquímico convencional el cual se encuentra separado por una membrana semipermeable [39].

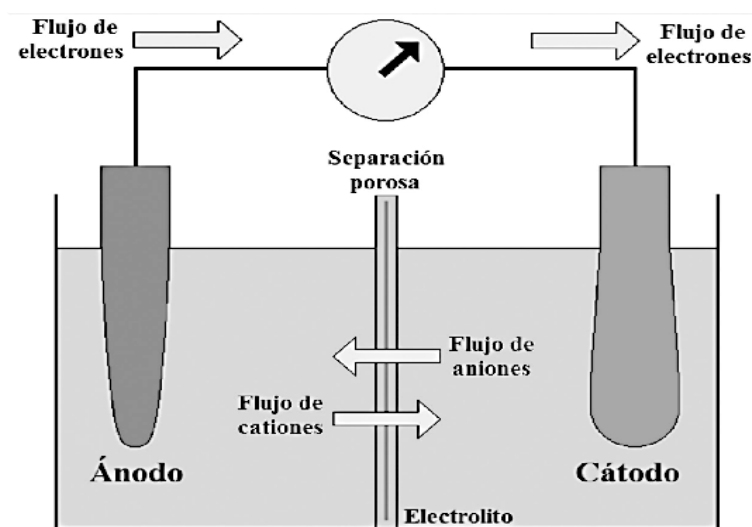


Figura 11.- Flujo de electrones en una celda electroquímica.

Por lo anterior, se sabe entonces que la reducción electroquímica de CO_2 , es un proceso que se basa en la adsorción de la molécula de CO_2 sobre la superficie del material electrocatalizador, la cual posteriormente se reducirá electroquímicamente al aplicar un potencial externo de carácter reductivo y así convertir la molécula de CO_2 en compuestos de interés comercial o en combustibles (**Figura 12**) además de minimizar la concentración y liberación de esta al medio ambiente.

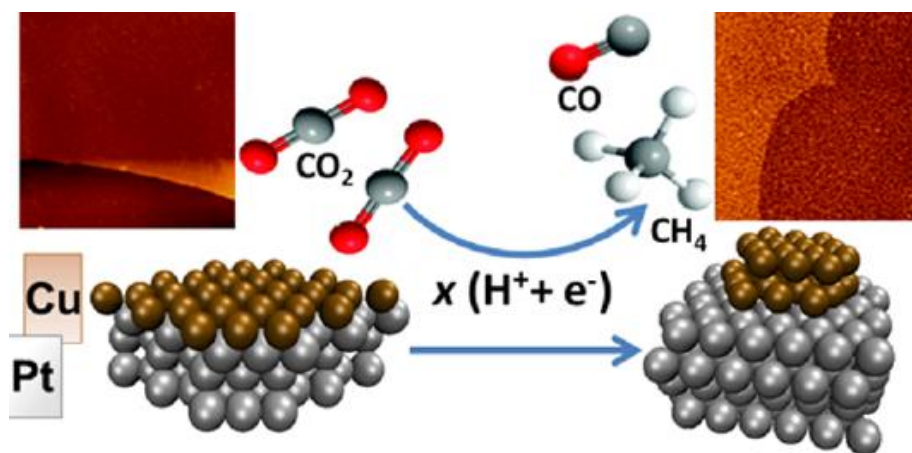


Figura 12.- Mecanismo de electroreducción de la molécula de CO_2 [40].

1.4.2 Reducción fotocatalítica de CO_2

Los catalizadores se definen como sustancias capaces de modificar la velocidad de reacción sin sufrir una alteración química permanente. Un proceso fotocatalítico involucra dos parámetros fundamentales: un material semiconductor (fotocatalizador) y una fuente de irradiación luminosa. El proceso fotocatalítico comienza con la absorción de fotones por parte del material semiconductor, el cual

genera la aparición de pares electrón-hueco (portadores de carga). Cuando los pares electrón-hueco se generan en una partícula del semiconductor, estos migran hacia la superficie partiendo del interior de la partícula. Si los pares electrón-hueco son separados lo suficientemente rápido pueden ser usados para reacciones químicas en la superficie del fotocatalizador como, por ejemplo, la oxidación o la reducción de los contaminantes [41].

Basados en la teoría de bandas, se pueden explicar dos enfoques, los cuales nos permiten entender los fenómenos de conductividad eléctrica y térmica en los materiales sólidos. Con ellos podemos explicar la diferencia que existe de resistividad eléctrica entre los materiales. Uno de ellos es la teoría de F. Bloch [42], quien establece que los electrones de valencia en un material están sujetos a un potencial periódico, el cual lo impone la estructura cristalina de éste. El segundo enfoque, es la teoría de W. Heitler y F. London [43], la cual considera los efectos sobre los niveles energéticos de átomos aislados, cuando dichos átomos se encuentran agrupados en un cristal. De acuerdo a esto, los materiales se pueden clasificar, de acuerdo a su resistividad, en conductores, semiconductores y aislantes (Figura 13).

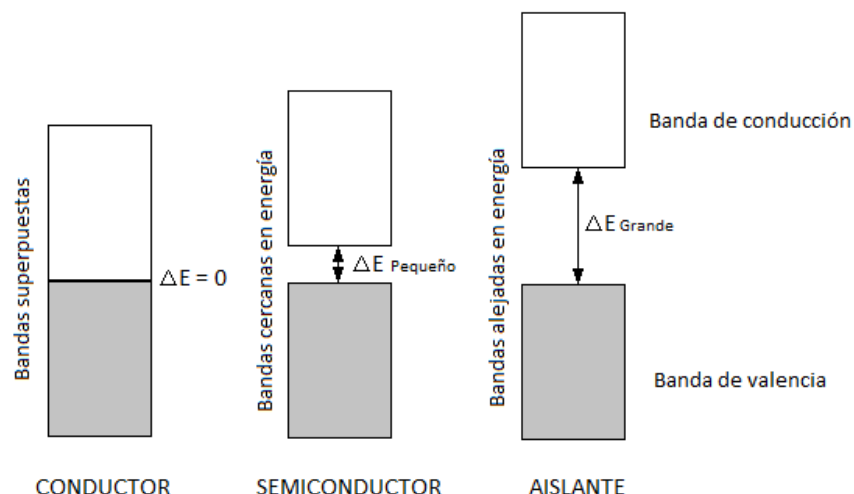


Figura 13.- Tipo de materiales de acuerdo a su conductividad y ancho de banda prohibida (bandgap).

Los semiconductores se encuentran situados entre los materiales conductores y aislantes, debido a que, al estar en presencia de temperaturas muy bajas, estos materiales difícilmente conducen la corriente eléctrica y se comportan como aislantes, sin embargo, cuando este es excitado mediante la aportación de energía de un medio externo (aumento de temperatura, aplicación de un voltaje externo, energía lumínica), su comportamiento y propiedades son similares a la de los materiales conductores. En este tipo de materiales, al transferirse un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, se genera un “hueco” el cual actúa como un “transportador” de carga positiva, lo cual genera un flujo de corriente.

Este tipo de materiales son utilizados comúnmente en la fotocatalisis, la cual parte del principio natural la fotosíntesis. Este proceso es capaz de eliminar CO_2 para la generación de compuestos de interés, gracias a la presencia de la luz solar. Por su parte, la fotocatalisis puede eliminar otros contaminantes habituales en la

atmósfera, como lo son los NO_x , SO_x , COV's (Compuestos orgánicos volátiles), mediante un proceso de reducción activado por la energía solar (**Figura 14**). Como se mencionó previamente, cuando el fotocatalizador es activado por la radiación, se induce a la formación de dos tipos de portadores los cuales son: los electrones y los huecos. Para que ocurra la promoción de los electrones se necesita suministrar una cantidad de energía mayor al bandgap del material semiconductor. Esta energía es obtenida de los fotones incididos, en donde, este suministro de energía dependerá del “gap” de la banda prohibida o “bandgap” del semiconductor. Ese “gap” será entonces la diferencia de energía entre el nivel de energía permitido más alto, para el electrón en la banda de valencia y el nivel de energía permitido más bajo en la banda de conducción. Cuando el fotocatalizador absorbe el fotón de la radiación, se generan portadores de cargas, los cuales a su vez interaccionan con las especies contenidas en el medio electrolítico para generar radicales libres, los cuales al chocar con los contaminantes se degradan y se transforman en productos de interés.

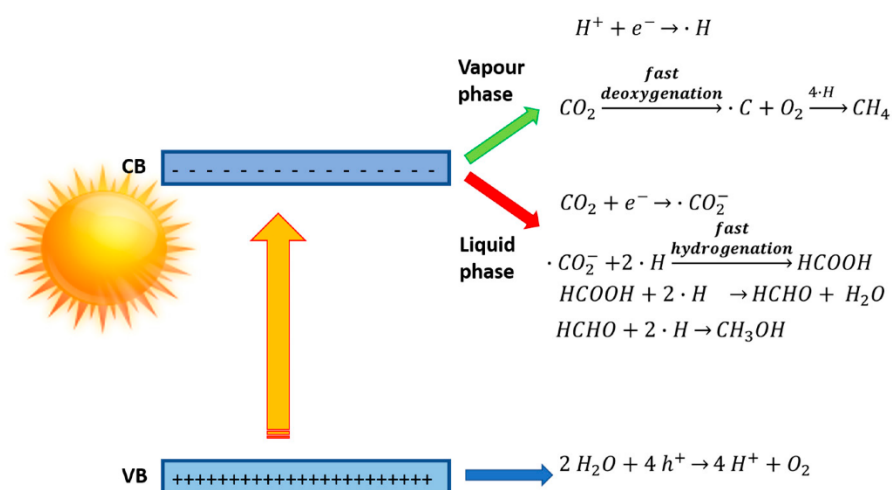


Figura 14.- Mecanismo de fotoreducción de la molécula de CO_2 [44].

1.4.2 La fotoelectrocatalisis aplicada en la reducción de CO_2

La fotoelectrocatalisis es una variante de la fotocatalisis en la cual existe control de un potencial del sistema (**Figura 15**), lo que quiere decir que el material semiconductor iluminado (fotocatalizador) está sometido a un potencial eléctrico, lo cual hace posible el estudio individualizado de los procesos anódicos y catódicos fotoinducidos. En este tipo de procesos es requisito indispensable que el fotocatalizador a estudiar se encuentre depositado sobre un soporte conductor.

La diferencia entre la fotocatalisis y fotoelectrocatalisis, además de la aplicación de un estímulo eléctrico externo, es que en el primer caso los materiales empleados pueden encontrarse en suspensión o soportados en sustratos no conductores. Sin embargo, en ambos casos, ocurren reacciones deseables y reacciones parásitas o no deseadas.

Debido a esto, es necesario aumentar la eficiencia cuántica, la cual está definida como la relación entre la velocidad del proceso global o bien la etapa determinante de este y el flujo incidente de fotones, del fotocatalizador soportado (fotoelectrodo), minimizando la recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados, así como el aumentar la velocidad de la transferencia de electrones y huecos a los aceptores correspondientes. Así entonces, la fotoelectrocatalisis se lleva a cabo aplicando un estímulo eléctrico externo, con el cual se consigue separar eficientemente los portadores de carga, debido a que los electrones son conducidos por un circuito externo hasta el otro electrodo, provocando que la reacción de reducción y de oxidación se lleven a cabo en diferentes electrodos. En la mayoría de los trabajos

que se han estudiado se ha comprobado que los procesos con control de potencial presentan mayor rendimiento de la degradación que en la fotocatalisis clásica, esto debido al mejoramiento en la separación de cargas y la recombinación, además de, una mejor fotoestabilidad en los materiales.

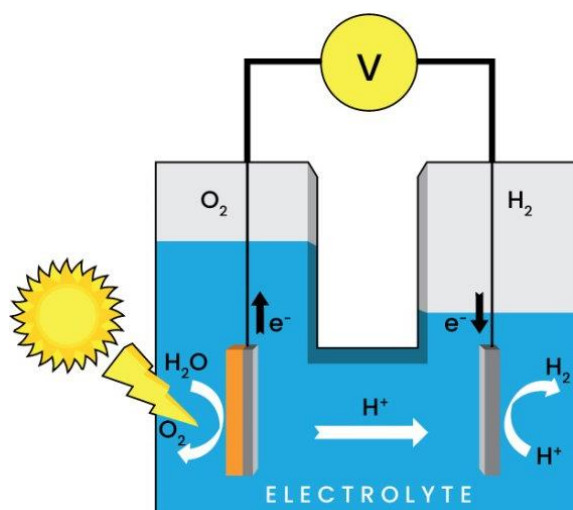


Figura 15.- Sistema fotoelectroquímico [45]

1.5 Materiales empleados en la reducción foto(electro)catalítica de CO_2

1.5.1 Electrocatálizadores

Cuando se utiliza la electroquímica en los procesos de reducción, uno de los principales problemas con los que se topan los científicos radica en la eficiencia de la generación de radicales e intermediarios que reaccionen para así generar productos de interés comercial. Esto principalmente debido a que se requieren altos sobrepotenciales para que este se genere, lo cual conlleva al estudio de materiales nanoestructurados para aumentar la eficiencia en esta reacción.

Las propiedades catalíticas de cada material son clave para definir el mecanismo de reacción para obtener un producto en específico a partir de la reducción electroquímica de CO₂. La **Tabla 1** describe las principales reacciones para llevar a cabo la electroreducción de CO₂.

Tabla 1. Reacciones electroquímicas para la RRCO₂ en función del potencial termodinámico.

Reacciones electroquímicas	Potencial de reducción (V vs RHE) a pH 7
$CO_{2(g)} + e^- \rightarrow *COO^-$	-1.90
$CO_{2(g)} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow HCOOH_{(l)}$	-0.61
$CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} + 2e^- \rightarrow HCOO^-_{(aq)} + OH^-$	-0.43
$CO_{2(g)} + 6H_2O_{(l)} + 8e^- \rightarrow CH_{4(g)} + 8OH^-$	-0.25
$2CO_{2(g)} + 12H^+ + 12e^- \rightarrow CH_3CH_2OH_{(l)} + 3H_2O_{(l)}$	0.08
$CO_{2(g)} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow CO_{(g)} + H_2O_{(l)}$	-0.53
$CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} + 2e^- \rightarrow CO_{(g)} + 2OH^-$	-0.52
$CO_{2(g)} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow HCHO_{(l)} + H_2O_{(l)}$	-0.48
$CO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)} + 4e^- \rightarrow HCHO_{(l)} + H_2O_{(l)}$	-0.89
$CO_{2(g)} + 6H^+ + 6e^- \rightarrow CH_3OH_{(l)} + H_2O_{(l)}$	-0.38
$CO_{2(g)} + 5H_2O_{(l)} + 6e^- \rightarrow CH_3OH_{(l)} + 6OH^-$	-0.81
$CO_{2(g)} + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_{4(g)} + H_2O_{(l)}$	-0.24
$2CO_{2(g)} + 12H^+ + 12e^- \rightarrow C_2H_{4(g)} + 4H_2O_{(l)}$	0.06
$2CO_{2(g)} + 8H_2O_{(l)} + 12e^- \rightarrow C_2H_{4(g)} + 12OH^-$	-0.34
$2CO_{2(g)} + 9H_2O_{(l)} + 12e^- \rightarrow CH_3CH_2OH_{(l)} + 12OH^-$	-0.33

Algunos tipos de electrocatalizadores que contienen Sn y Pb en su estructura han sido estudiados para comprender como es que las modificaciones del tamaño de partícula y la superficie, afectan la capacidad catalítica de reacción, con la finalidad de mejorar la eficiencia electrocatalítica de estos. Se ha determinado que el producto principal de reacción para estos electrocatalizadores es el ácido fórmico, lo cual está relacionado con una débil formación de enlaces para continuar la reacción con un mayor número de protones H^+ [45].

Los electrocatalizadores que contienen Au, Ag, Pd, Zn y Bi presentan buena actividad catalítica y selectividad variable de acuerdo al tipo de átomo presente, debido a la variación del tamaño de partícula, los planos superficiales expuestos, así como los diferentes tipos de morfologías que estos presentan. Como característica general, estos materiales presentan afinidad para la generación de CO a partir del proceso de electroreducción de CO_2 [46].

Por último, se tiene en el grupo materiales que contienen Cu. Una de las grandes ventajas de este electrocatalizador en comparación a los basados en metales preciosos, es que con este metal se pueden obtener compuestos químicos de gran valor agregado a bajo costo (hidrocarburos). Sin embargo, este tipo de electrocatalizadores presentan algunas desventajas como son su baja selectividad y estabilidad; por lo que el uso de este metal para la fabricación de electrocatalizadores continúa en la actualidad siendo un tema de estudio de frontera que abarca, como en casos anteriores, la relación existente entre la modificación morfológica, superficial, de exposición de planos cristalinos y sitios activos, que pueden guiar hacia la obtención de una eficiencia mejorada para este metal.

En la **Figura 16**, se muestra como la molécula de CO_2 se transforma en diferentes compuestos de interés de acuerdo a la cinética y termodinámica que se lleve a cabo.

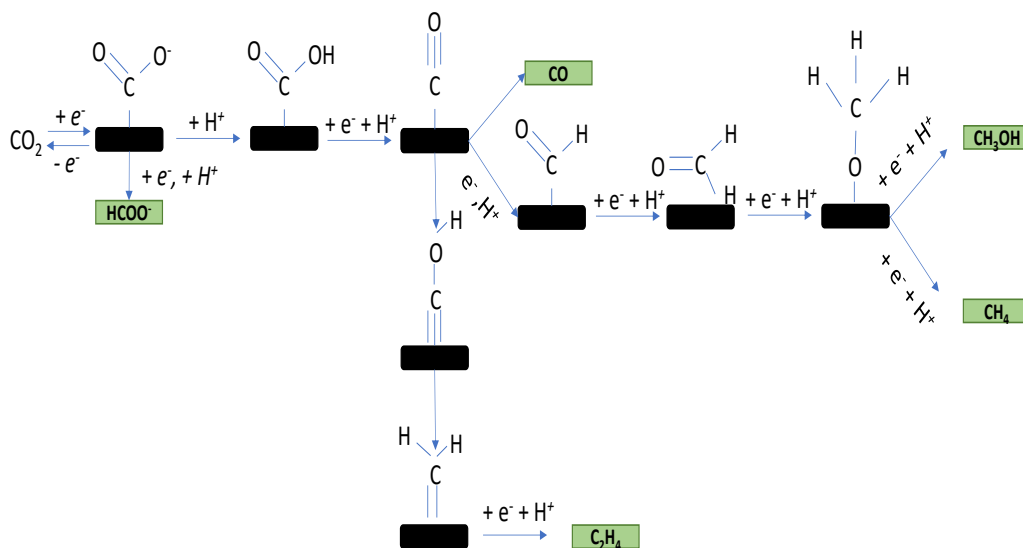


Figura 16.- Mecanismo de los posibles productos de formación de la electroreducción de la molécula de CO_2 en materiales metálicos en función de el número de protones y electrones adquiridos [47].

1.5.2 Fotocatálizadores

En la actualidad, el estudio de nuevos procesos y tecnologías aplicados en la reducción de emisiones de GEI, generación limpia y sustentable de energía, así como la disminución de concentración global de CO_2 que se encuentra en nuestro planeta, son tópicos de estudio considerados como ciencia de frontera. Los tratamientos avanzados de oxidación (TAOs) se utilizan ampliamente para la mineralización de componentes recalcitrantes, por medio de reacciones de óxido-reducción, uno de estos tratamientos es la fotocatalisis [48]. El semiconductor más utilizado para los procesos fotocatalíticos es el dióxido de titanio (TiO_2), ya que tiene una alta eficiencia y bajo costo. Se ha reportado el uso de sus tres polimorfos

(anatasa, rutilo y brookita), o una mezcla de ellos como lo es el material comercial Degussa P25, compuesto por las fases rutilo y anatasa en una relación molar 1:3. Algunos trabajos en los cuales se estudió la actividad de los polimorfos de TiO_2 en la reducción de la molécula de CO_2 , demostraron que la mayor actividad era presentada por las fases de anatasa y brookita, las cuales fueron tratadas térmicamente para lograr la obtención de defectos superficiales, como las vacancias de oxígeno y estados reducidos de Ti^{3+} . Por otra parte, la fase rutilo presentó la menor actividad. No se realizó algún pretratamiento, lo cual muestra un indicio de la influencia que podrían haber ejercido los defectos superficiales sobre la actividad fotocatalítica del TiO_2 [49].

Una desventaja del TiO_2 radica en que su fotoactivación se lleva a cabo en la longitud de onda de la radiación ultravioleta (UV), desaprovechando gran parte de la radiación solar, la cual se compone en su mayor parte de luz visible. No obstante, se están examinando algunos óxidos metálicos capaces de ser fotoactivados a una longitud de onda mayor, por lo cual requerirían menor energía de activación para llevar a cabo los procesos oxidación. En términos generales, algunas de las propiedades determinantes de los semiconductores para llevar a cabo la fotocatálisis es la cristalinidad del material y su área superficial [50]. A mayor área superficial del material, mayor cantidad de sitios activos donde se llevarán a cabo los procesos de óxido-reducción. Por tanto, se ha prestado gran atención a la síntesis de materiales en presencia de surfactantes y agentes dispersantes para aumentar el área superficial [51]. Por todo lo mencionado con anterioridad; se sugiere que la adición de un fotocatalizador a un electrocatalizador servirá para

emplear el uso de energías limpias en la reducción de contaminantes tales como el CO_2 .

Uno de los principales trabajos sobre la reacción fotocatalítica de CO_2 , lo presenta Honda *et al.*, en este trabajo se emplearon fotocatalizadores de TiO_2 , GaP, SiC, WO_3 y CdS, obteniendo la conversión de la molécula de CO_2 a hidrocarburos en solución acuosa saturada con CO_2 e irradiada con una lámpara de Xenón. Ellos observaron productos como formaldehído (HCOH), ácido fórmico (HCOOH), metanol (CH_3OH) y trazas de metano (CH_4) [52]. Se han estudiado diversos materiales fotocatalizadores en la fotoreducción de CO_2 , los cuales cumplen con una característica indispensable, la cual es que la banda de conducción debe tener un potencial lo suficientemente negativo para la reducción de CO_2 y una banda de valencia que debe cumplir con tener un potencial más positivo o lo suficiente para la oxidación del agua [53]. Algunos de los materiales empleados en este proceso son CdSe, BiVO_4 , C_3N_4 , Cu_2O , ZrO_2 , TiO_2 , MgO, ZnS y ZnO entre otros. Sin embargo, dentro de la gama de materiales empleados en la fotoreducción de CO_2 el TiO_2 ha sido el más utilizado [54].

1.5.3 Foelectrocatálizadores

La fotoelectroquímica es un proceso que puede ser considerado “amigable con el medio ambiente”, ya que se pueden emplear recursos naturales renovables y aparentemente ilimitados, como lo son el agua y la energía solar. Los materiales semiconductores empleados en este proceso, se comportan igualmente que en un sistema puramente fotocatalítico, ya que estos son capaces de absorber los fotones que son irradiados los cuales pueden contener energías iguales o superiores a su

energía de banda prohibida. Así se el par hueco electrón característico de estos materiales. Estos portadores de carga dan lugar a reacciones de reducción u oxidación si los mecanismos generados son termodinámicamente favorables. Sin embargo, estos materiales pueden ser adicionalmente estimulados mediante la aplicación de un potencial o corriente externa, llevando a cabo procesos fotoelectroquímicos inducidos de mayor eficiencia que su contraparte fotocatalítica [55].

Cuando se tiene un semiconductor como electrodo y se encuentra inmerso en una solución electrolítica, la transferencia de electrones se da entre el material semiconductor y la solución electrolítica, provocando así que el nivel de Fermi se equilibre con el potencial redox del electrolito [56]. Por consiguiente, una solución electrolítica puede aceptar / donar electrones de un semiconductor cuando el nivel de Fermi de este sea más positivo / negativo que el potencial que tenga la solución electrolito. Así, con la combinación de la energía solar y la aplicación de una perturbación eléctrica se obtendrá una mayor eficiencia en la separación de cargas lo que provocará una mejor actividad de reducción u oxidación (dependiendo del tipo de semiconductor) de la molécula de interés estudiada.

2.- Antecedentes

A inicios de la segunda década del siglo XXI, *Elisete A. Batista et al. 2010* [57], determinaron las especies hidrogenadas que se presentan en la superficie de electrodos de cobre en la electroreducción de CO₂ en condiciones de pH ácido . Al utilizar un potencial de 0.2 V vs. Ag/AgCl (1.0 M KCl) se adsorbía etileno; sin

embargo, mencionaron que este compuesto no se forma de manera directa, sino que, primeramente, el radical CO^* es absorbido en la superficie del electrodo debido a la afinidad que este presentaba, aumentando aún más la efectividad en rangos de pH básicos. En una segunda experimentación, emplearon una solución saturada de CO , para determinar si la formación de especies hidrogenadas se veía favorecida. Esto no fue así, ya que demostraron que estas especies se forman por la adsorción de CO_2 sobre el Cu a bajos potenciales catódicos (0.0 a 0.7 V vs. Ag/AgCl en 1.0 M de KCl y no a partir de CO ; *M.R. Goncalves et al. 2010* [58]. Adicionalmente, determinaron que, al utilizar cobre electrodepositado como electrodo, se modificaron drásticamente las propiedades catalíticas del electrodo llevando a cabo la reducción de CO_2 de manera selectiva, promoviendo la formación de hidrocarburos C_2 , sobre la producción de hidrocarburos C_1 . En adición, el electrodo de cobre electrodepositado demostró una mayor estabilidad (4 h) empleando un medio electrolítico de KHCO_3 . *Revocatus L. Machunda, et al. 2010* [59], determinaron que los cambios microestructurales en los catalizadores mejoran las propiedades de estos, siendo el área superficial una de las propiedades más significativas (como se ha mencionado con anterioridad), pues se menciona que ésta, mejora el contacto que tiene el CO_2 con la superficie y promueve una mejor eficiencia. Es importante resaltar que la estabilidad y reactividad de los electrocatalizadores, son dos parámetros de gran importancia, los cuales mejoran el desempeño de los electrodos y están asociadas con la estructura cristalina que se obtiene del material, por lo que el estudio de las estructuras y microestructuras que se obtengan en los compuestos puede ser crucial para la evaluación de reacciones de interés. En el año 2011, *Manchunda et al.* [60] lograron la

electroreducción de CO_2 mediante un electrodo base Sn. Se logro obtener una eficiencia faradaica alrededor del 18% y una alta estabilidad, la cual fue comprobada mediante mediciones de DRX antes y después de la electroreducción. *Wei Tang et al.* [61], estudiaron tres electrodos de cobre, uno recubierto con nanopartículas, otro con cobre electropulido y por último un electrodo de cobre pulverizado con argón. Determinaron que el primero de estos tres, presentó una mayor eficiencia debido al área superficial, ya que cuenta con un número mayor de sitios activos, por lo tanto, una mayor densidad de sitios no coordinados con los cuales el CO_2 puede interaccionar y llevar a cabo la reducción de CO_2 con mayor efectividad. En el año 2012 *Andrew A. Peterson y Jens K. Nørskov* [62], realizaron un trabajo en el cual determinaron que los electrocatalizadores presentan diferente afinidad con el carbón y con el oxígeno que forma la molécula de CO_2 . Algunos de los materiales presentan alta afinidad hacia el átomo de oxígeno lo que permite que el radical CO^* se adhiera tanto por el carbono como por el oxígeno generando una mayor actividad para la reducción de esta molécula

Rulle Reske et al. 2013 [63], realizaron recubrimientos de Cu sobre Pt de diferente grosor, en los cuales determinaron como principales productos: hidrógeno, metano y etileno. Los resultados demostraron que un recubrimiento con un espesor alrededor de los 15 nm presentaba una mayor selectividad hacia la producción de hidrocarburo. Cuando se estudiaron espesores de Cu menores a los 15 nm la producción de etileno se veía aumentada. En donde este aumentó es debido a los efectos de tensión geométrica interna del material, a los efectos electrónicos del mismo y la distribución homogénea de la capa de Cu.

En el mismo año, se realizaron estudios en los cuales el Cu fue superpuesto en la superficie de Pt (111) y Pt (211), debido a que se quería comprobar la tensión en la actividad catalítica en la superficie del Cu, estos catalizadores se compararon con catalizadores de cobre policristalino y se dedujo que la selectividad de la formación de los hidrocarburos se veía disminuida debido a una mayor selectividad para la evolución de hidrógeno, lo anterior causado por presencia de Pt. Esto concuerda ya que la capa plana del Cu, al estar en presencia de CO se vuelve rugosa lo que provoca que una parte de la superficie del Pt [64]. En el año 2014, *Olga A. Baturina et al.* [65], determinaron las eficiencias de cuatro diferentes catalizadores con nanopartículas de Cu, variando el soporte utilizado en cada uno de ellos, adicionalmente fueron comparados con placas de Cu liso sometidas a electrodeposición. En cada uno de estos materiales se determinaron dos hidrocarburos: CH₄ y C₂H₄; sin embargo, en los electrodos con nanopartículas, la generación de C₂H₄ fue mayor en comparación con las películas electrodepositadas. Esto se explica de manera que el tamaño de las nanopartículas juega un papel importante en esta reacción, ya que, a un menor tamaño, tendrían una mayor fracción de sitios no coordinados, como esquinas, bordes o defectos y provocaría el aumento de este producto. Como se ha mencionado con anterioridad el efecto de la morfología y el tamaño de partícula son factores determinantes para la elección del catalizador que se utilice en la reacción de reducción electroquímica del CO₂, tanto para la eficiencia como para la selectividad en los productos obtenidos. Para observar estos efectos *Rulle Reske et al. 2014* [66], realizaron un estudio donde se controló el tamaño de nanopartícula en electrocatalizadores de Cu (2 - 15 nm) y se compararon con catalizadores de Cu en “bulk”. Se observó que al

disminuir el tamaño de las NP's de Cu por debajo de los 5 nm la reacción se hacía selectiva hacia H_2 y CO mientras que la concentración de metano y etileno disminuía. Esto se explica con los cambios en la cantidad de sitios de coordinación y un aumento en la capacidad de absorción de las NP's más pequeñas. La relación estructura-actividad de las NP's metálicas, es una de las características más importantes a la hora de elegir un electrocatalizador. Esto lo pone en evidencia *Xiaofeng Feng et al.* [67], pues mencionan que al entender los límites de grano de los materiales, se puede tener una mejora en la actividad catalítica del material. Este trabajo menciona la correlación que existe entre la reducción de CO_2 con la densidad del límite de grano y que esta propiedad al ser modificada mejora la actividad catalítica de los materiales. Otro de los factores importantes para la electroreducción de CO_2 es el electrolito que se utilice como base para este proceso, de acuerdo a estudios de *Ana Sofia Varela et al.* [47], en el cual se demuestra la selectividad de algunos productos como H_2 y el CH_4 , cuando se emplea el uso de electrolitos concentrados ya que se favorece la transferencia de electrones y protones. Sin embargo, al utilizar electrolitos diluidos se observa una disminución de estos, ya que la concentración de protones que se encuentra cerca de la superficie del electrodo es menor al caso anterior.

Como se ha observado, el Cu es uno de los metales más utilizado en la electroreducción de CO_2 . Pues este metal es conocido por generar cantidades apreciables de hidrocarburos a partir de esta molécula. Es por ello que se ha estado buscando una manera de generar electrocatalizadores que mejoren su eficiencia y selectividad a productos de interés, ya que además de obtener estos importantes

compuestos a partir de la reducción de CO_2 , se obtiene una mezcla de CO , HCOO^- y H_2 . Por lo que se ha estado trabajando en materiales bimetálicos, como es el caso de las investigaciones de *Sichao Ma et al.* [68], en el cual concluyen que la combinación de metales incrementarían tanto la selectividad como la actividad de los catalizadores bimetálicos. En el año 2017 *Xiaofang Bai et al.* [69] presentaron un estudio en el cual los protagonistas son el Pd y el Sn. Al desarrollar un catalizador bimetálico con estos materiales, lograron una conversión faradaica casi al 100 % de CO_2 en ácido fórmico, observando una disminución en la competencia de otras reacciones como lo son la formación de CO y la evolución de hidrógeno, siendo un componente clave la formación del anión HCOO^* . Este estudio demostró que al utilizar una configuración óptima entre los elementos que conforman el catalizador, estos podrán alcanzar altas actividades y selectividades a bajo costo en la conversión electroquímica de CO_2 . Otros trabajos interesantes que se han presentado en la actualidad, son los que combinan la interfase metal-óxido de los catalizadores. Estos presentaron una mejora en la eficiencia Faradaica de sus contrapartes individuales, pues esta interfase mejora la adsorción y activación del CO_2 , como lo reportó *Dunfeng Gao et al.* [70], con el desarrollo de un catalizador de Au-CeO_x . En este estudio, los autores demostraron que la sinergia que existe entre estos dos materiales es la que promueve la estabilidad del intermediario carboxilo, clave en la reacción de reducción de CO_2 , esta tendencia también se observó en otros materiales como lo son el Ag-CeO_x .

Un estudio realizado por *Etosha R. Cave et al.* (2018 [71]), demuestra los resultados que se obtienen en una reacción de evolución de hidrógeno (REH) en presencia de

CO₂ y utilizando metales de transición como: Au, Ag, Cu, Ni, Pt y Fe. Se observó que la REH se ve alterada en presencia del gas de CO₂, esto debido a la interacción que existe entre adsorbato-adsorbato del CO* y H* en metales con enlaces fuertes y medianamente fuertes. En este tipo de enlaces se generó una capa de *CO lo que ocasionaba un debilitamiento en la unión del H*, estos resultados son de gran interés, ya que con esta información se pueden desarrollar catalizadores que sean más selectivos hacia una u otra reacción. *Wenjin Zhu et al. 2018* [38], estudiaron partículas bimetálicas de Pd-Cu, con las cuales obtuvieron rendimientos altamente efectivos y distribuciones de productos ajustables debido a una función coordinadora entre sitios enriquecidos de baja coordinación y efectos de composición que presentaban los materiales. Así mismo, *Liu Jian Qi et al. (2018)* [72] trabajaron en un electrocatalizador de Cu₂O con selectividad y eficiencia hacia metanol. Para explicar este mecanismo se utilizó un método teórico de densidad funcional, con el cual se estableció un mecanismo en el cual se encontró que el intermediario causante de esta selectividad era el CH₃OH*-OH, el cual concordó con los resultados experimentales obtenidos. Todo esto demostró que la sinergia de la morfología y la solvatación del material es esencial para la selectividad y eficiencia de Cu₂O (100) en la reducción de CO₂ a metanol.

En años recientes, se continua con el estudio de catalizadores para la reacción electroquímica de CO₂, pues ésta es una estrategia muy útil para la eliminación y reducción de emisiones de CO₂ al medio ambiente. Como se ha indicado hasta este punto, tanto la estructura, la morfología, las propiedades del electrolito, el tamaño

de partícula, entre otros, afectan directamente a la estabilidad, efectividad y selectividad del producto obtenido.

Por todo, esto el desarrollo y estudio de diversos materiales fotoelectrocatalíticos podrá abrir las puertas a resolver dudas sobre los mecanismos de reacción llevados a cabo sobre la superficie de los nuevos electrocatalizadores empleados en la RRCO_2 . Estos estudios generaran conocimiento sobre materiales que sean más eficientes en este tipo de reacciones, provocando una mejor estabilidad en procesos fotoinducidos, así como un mejoramiento en la separación de cargas y evitar la recombinación de las mismas para llevar a cabo la RRCO_2 de manera eficiente y selectiva.

3.- Aportación Científica

En el presente trabajo se propone el uso de materiales con aplicación para la electroreducción de CO_2 , como lo son los metales de transición y óxidos de: Paladio (Pd), Cobre (Cu), Estaño (Sn), además de las soluciones solidas: $\text{Pd-Cu}_2\text{O}$ y Pd-SnO_2 . Lo anterior con la finalidad de maximizar las propiedades físico-químicas para obtener una mayor eficiencia en la conversión de la molécula de CO_2 en productos de interés comercial y/o combustibles. Así mismo, se propone el uso de dichos electrocatalizadores en combinación con fotocatalizadores basados en oxihaluros de bismuto (BiOX , $\text{X} = \text{Cl, Br y I}$), estos últimos serán utilizados como material fotocatalítico con el fin de aprovechar la luz solar. Las propiedades electro y fotocatalíticas de estos dos tipos de materiales en conjunto, provocará un uso

eficiente de las cargas foto-electro generadas y un retraso en la recombinación de estas, obteniendo mejoras en la eficiencia fotoelectrocatalítica hacia la reacción de reducción de CO₂.

4.- Justificación

Los cambios climáticos que nuestro planeta actualmente está presentando se debe entre otras cosas a la presencia de CO₂, el cual es uno de los principales gases de efecto invernadero, debido al crecimiento poblacional y la demanda energética que actualmente necesitamos. Debido a esto, y de acuerdo a la información obtenida en literatura, una alternativa viable es la implementación de sistemas fotoelectrocatalíticos, los cuales transforman la molécula de CO₂ en compuestos de valor agregado y combustibles de bajo contenido de carbono. Sin embargo, el implemento de esta ruta está muy lejos de lo deseado, debido a que, tanto la eficiencia como la actividad de estos catalizadores, se encuentran aún alejados de lo necesario. Por lo anterior, en el presente trabajo se propone el uso de elementos metálicos y óxidos (Pd, Cu, y Sn), así como con soluciones sólidas (Pd-Cu y Pd-Sn) para maximizar sus propiedades en la reacción de reducción electroquímica de CO₂. Al mismo tiempo, se desarrollarán compositos Metal/Óxido/Carbón (fotoelectrocatalizadores); los cuales, mediante el empleo de fuentes de irradiación lumínica permitirán la obtención de una mejor actividad y eficiencia fotoelectrocatalítica para llevar a cabo la reducción de la molécula de CO₂ mediante una mejora en la separación de cargas en estos materiales.

5.- Hipótesis

Se mejorará la actividad fotoelectrocatalítica hacia la reducción de CO_2 en materiales M_xO_y ($\text{M}=\text{Pd}, \text{Cu}, \text{Sn}$) / BiOX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) debido a modificaciones de orden estructural, óptico y catalítico de los materiales sintetizados.

6.- Objetivo

6.1 Objetivo general

Evaluar el proceso de fotoelectroreducción de CO_2 hacia la generación de compuestos de valor agregado mediante la obtención de materiales fotoelectrocatalizadores, M_xO_y ($\text{M}=\text{Pd}, \text{Cu}, \text{Sn}$) / BiOX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

6.2 Objetivos específicos

- Sintetizar el electrocatalizador (metales y óxidos de Pd, Cu, Sn, Pd-Cu y Pd-Sn), mediante reacciones de reducción de sales. Obtención de los fotocatalizadores (BiOX $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) por el método solvotermal y preparar los compositos Metal/Óxido/Carbón (Fotoelectrocatalizadores).
- Llevar a cabo la caracterización estructural, morfológica y eléctrica de los materiales mediante las técnicas de: Difracción de Rayos X método en polvos (DRX), Microscopía Electrónica de Transmisión y de Barrido (MET y TEM), Espectroscopia de Reflectancia Difusa (UV-Vis), Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), Fisisorción de Nitrógeno (BET), Espectroscopia Diferencial de Masas Electroquímica (DEMS) y técnicas (foto)electroquímicas.

- Realizar la caracterización electroquímica de los materiales (foto)electrocatalizadores; así como la evaluación fotoelectroquímica y determinación de parámetros cinéticos hacia reducción de CO₂ para la obtención de productos de interés comercial o combustibles
- Evaluar la estabilidad de los fotoelectrocatalizadores mediante ciclos de reacción.
- Correlacionar las propiedades obtenidas de cada material y el desempeño que se obtengan en las reacciones fotoelectroquímicas.

CAPÍTULO II

2.- Metodología Experimental

Se ha mencionado en repetidas ocasiones que la morfología, el tamaño de partícula y la estructura interna de los compuestos son factores importantes para la selección de los materiales que se desean utilizar, ya que influyen directamente en la eficiencia electrocatalítica que se obtendrá de estos. Dichos factores pueden ser controlados a partir del método de síntesis. El método de síntesis que se utilizó en la preparación de los materiales metálicos y óxidos metálicos fue la ruta de sales reducidas, en breve se describe la metodología experimental empleada en este trabajo. Así mismo, las técnicas de caracterización fisicoquímica, óptica y (foto)electroquímica son descritas en esta sección.

2.1 Síntesis de materiales electrocatalíticos

2.1.1 Síntesis de los electrocatalizadores Pd/C y SnO_x/C

Los electrocatalizadores Pd/C y SnO_x/C se prepararon mediante un método de reducción química en medio acuoso, utilizando como precursores las sales de los metales; cloruro de paladio (PdCl₂, 99%, Sigma Aldrich) y oxalato de estaño (SnC₂O₄, 98 %, Sigma Aldrich). Para la síntesis de nanopartículas de Pd/C (20 % carga metálica en peso), 83.3 mg de PdCl₂ se disolvieron en 30 ml de agua destilada en un vaso de precipitado (solución 1) y se agregaron 140 mg de polivinilpirrolidona (PVP10, Sigma Aldrich) agitando vigorosamente por 15 minutos a temperatura ambiente. En un segundo vaso de precipitado (solución 2), se disolvieron 266.6 mg de borohidruro de sodio (NaBH₄, 99.99 %, Sigma Aldrich) en 20 ml de agua

destilada. Esta última solución se agregó a la solución de PdCl_2 y PVP10, dejando en agitación por 6 horas a temperatura ambiente. El polvo del metal obtenido se mezcló en 20 ml de agua destilada y 5 ml de isopropanol con 200 mg de carbón Vulcan XC-72, dejando en agitación la mezcla toda la noche a temperatura ambiente. Por último, el producto obtenido se secó a una temperatura de 90 °C. Para la síntesis de las nanopartículas de SnO_x/C (20 % carga metálica en peso), se realizó el mismo procedimiento anteriormente mencionado, utilizando 87.1 mg de SnC_2O_4 en la preparación de la solución 1.

2.1.2 Síntesis del electrocatalizador $\text{Cu}_2\text{O}/\text{C}$

Para la síntesis del electrocatalizador $\text{Cu}_2\text{O}/\text{C}$ (20 % carga metálica en peso), se disolvieron 692.9 mg de ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, 99 %, Sigma Aldrich) en 5 ml de etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ 99.8 %, FERMONT), solución 1. Una segunda solución fue preparada con 236.2 mg de PVP10 en 20 ml de $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$. Se hizo una mezcla de ambas soluciones agregando lentamente la solución 2 a la solución 1. Posteriormente, la solución final se mantuvo en agitación mientras se sometía a un calentamiento a 60 °C por 15 minutos. Una vez realizado este proceso, se agregaron 157.1 mg de acetato de cobre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 99.2 % Fermont). La solución se sometió a agitación y calentamiento a 60 °C por 4 horas. El material obtenido fue lavado con agua destilada y recuperado con 20 ml de agua destilada y 5 ml de isopropanol. Por último, se agregaron 200 mg de carbón Vulcan XC-72. La mezcla obtenida se mantuvo en agitación por 12 horas a temperatura ambiente. Después del tiempo transcurrido la temperatura se elevó a 90 °C para evaporar los solventes.

2.1.3 Síntesis de electrocatalizadores Pd-Cu₂O/C y Pd-SnO₂/C

Para la síntesis de Pd-Cu₂O/C (1:1 % en peso), se disolvieron 41.6 mg PdCl₂ en 30 ml de agua desionizada; después del tiempo de reacción, se añadieron 78.6 mg de Cu(CH₃COO)₂·H₂O a la solución. Finalmente, se añadieron 140 mg de PVP10, para obtener la solución 1. Los siguientes pasos se describen en la sección 2.1.1 de este escrito. La solución 2, fue preparada disolviendo borohidruro de sodio en 20 ml de agua destilada. Esta solución fue agregada lentamente a la solución 1 y se agitó por un periodo de 6 horas. El producto obtenido después del tiempo de reacción se recuperó con 20 ml de agua destilada y 5 ml de isopropanol. Por último, se añadieron 200 mg de carbón Vulcan XC-72 agitando por 12 horas la mezcla. Finalmente, se aumentó la temperatura a 90 °C para secar el producto.

Para el electrocatalizador de Pd-SnO₂/C (1:1 % en peso). Se añadieron 41.3 mg de PdCl₂ y 43.5 mg de SnC₂O₄, el proceso de la síntesis de este material se obtuvo con la metodología utilizada para la síntesis del Pd-Cu₂O/C.

2.2 Síntesis de materiales fotocatalíticos

Para la síntesis de cada uno de los materiales BiOX (X = Cl, Br, I), se empleó el método solvotermal. Se disolvió 1 mmol de Bi(NO₃)₃·5H₂O (98% de pureza Sigma Aldrich), en 10 ml de etilenglicol y 1 mmol de KX (X = Cl, Br, I) (99.9% de pureza DEQ, 99.0% de pureza Sigma Aldrich y 99.3% de pureza Fermont). Dicha solución se trasladó a un reactor de teflón de 25 ml el cual a su vez fue colocado en un recipiente de acero inoxidable, para posteriormente sellarlo y llevarlo a una estufa de calentamiento a la cual mantuvo una temperatura de 160 °C por 12 h. Al terminar el tiempo de reacción, el producto obtenido se centrifugo en tubos Corning

recuperándolo con 25 ml de etanol. El material fue lavado un total de 6 veces con agua y etanol (3 veces agua y 3 veces etanol), y posteriormente se llevó a una estufa de secado por 8 horas a una temperatura de 60 °C para su posterior caracterización.

2.3 Obtención de los compositos Metal/Óxido/Carbón

Para la obtención de los compositos Metal/Óxido/Carbón (fotoelectrocatalizadores) se utilizó el método de impregnación en medio húmedo. El cual consistió en mezclar el electrocatalizador con el fotocatalizador en una relación 2:1 respectivamente, utilizando como solvente una mezcla de agua con isopropanol (25, 5 ml, respectivamente) dejándolo en agitación por 12 horas a temperatura ambiente. Después del tiempo de agitación el material se secó a una temperatura de 90 °C para la evaporación completa del solvente.

2.4 Caracterización de los materiales

En esta sección se describirán las técnicas de caracterización estructural, morfológica, textural, óptica y electroquímica que se emplearon tanto para los electrocatalizadores como de los fotocatalizadores en este proyecto. Las técnicas utilizadas fueron: difracción de rayos X método en polvos (DRX), microscopia electrónica de barrido con EDS (MEB), microscopia electrónica de transmisión (MET), espectroscopia de ultravioleta-visible con reflectancia difusa (UV-Vis-NIR), Espectroscopia de Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), Fisisorción de Nitrógeno (BET) voltamperometría cíclica (VC), espectroscopía de masas diferencial electroquímica (DEMS) y otras técnicas electroquímicas necesarias.

2.4.1 Caracterización Estructural

2.4.1.1 Difracción de rayos X método en polvos (DRX)

Esta técnica de caracterización estructural es la más empleada para un análisis cualitativo de las fases presentes de los materiales obtenidos por diferentes tipos de síntesis, ya que cada material obtenido presenta un patrón de difracción el cual puede ser utilizado como la huella dactilar para su identificación. Gracias a esta técnica se pueden determinar las estructuras detalladas de los materiales; lo que quiere decir, que permite conocer las intensidades de las reflexiones, así como sus índices de Miller, lo cual a su vez permite determinar la estructura cristalina y los parámetros de red. Cada una de las muestras se analizaron con un difractómetro Bruker D8 Advance usando la radiación $K\alpha$ con un filamento de cobre con una longitud de onda de 1.5406 \AA , el equipo cuenta con un detector Vantec de alta velocidad. Los materiales fueron analizados por el método de polvos en el equipo empleando un incremento de 0.02 y a una velocidad de 0.03 s/paso en un intervalo de análisis 2θ de 10° a 70° . Cada una de las fases presentes en los materiales se identificó realizando una comparación las posiciones angulares 2θ en cada uno de los difractogramas con las reflexiones reportadas en las tarjetas de identificación de los estándares de difracción de la base de datos International Centre of Diffraction Data (ICDD).

2.4.1.2 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)

Esta técnica, aprovecha los fenómenos físico-atómicos que ocurren al incidir un haz de electrones con una aceleración adecuada en una muestra debidamente

preparada. Cuando el haz atraviesa la muestra contiene electrones que han perdido energía mediante dispersión inelástica, sin desviación en su paso, pero también contiene electrones que se han relajado debido al choque con varios planos cristalográficos hkl. Todos estos electrones son conducidos y modulados a través de unas lentes que contiene el equipo (campos eléctricos), lo cual nos permitirá obtener una imagen que con equipos rudimentarios jamás se alcanzarían. Para la producción de una imagen denominada de campo brillante, la abertura que se encuentra dentro del instrumento se inserta de tal forma que solo los electrones que no han sufrido desviaciones lleguen al detector. El análisis final obtiene como información una imagen con diferentes tonalidades o intensidades de grises los cuales son directamente proporcionales al grado de dispersión de los electrones incidentes. Un informe detallado de la técnica TEM nos proporciona información muy valiosa sobre la estructura de la muestra, sea amorfa o cristalina. También se puede obtener información sobre la superficie de los materiales analizados esto mediante una sonda de barrido en la que la trayectoria del haz de electrones atraviesa las regiones de particular interés en la superficie.

2.4.2 Caracterización Superficial

2.4.2.1 Microscopia electrónica de barrido

Esta técnica se empleó para obtener el tamaño de partícula y la morfología de los materiales fotocatalizadores. Esta técnica de caracterización emplea un haz de electrones los cuales ayudan a obtener imágenes con magnificaciones mayores de la superficie de los materiales analizados. El análisis ayuda a obtener imágenes que

permiten observar la morfología de las muestras analizadas, en algunos casos empleando un promedio mínimo de 50 partículas se puede estimar el tamaño de partículas de esta. Este equipo cuenta con un detector de energía dispersiva (EDS), el cual detecta los rayos X producidos por el haz de electrones para cada uno de los elementos que contienen la tabla periódica exceptuando los elementos hidrógeno, helio, litio y boro. La interpretación de los análisis se facilita debido a la base de datos en la que se encuentran la energía y los rayos que producen cada uno de los elementos que se encuentran en la tabla periódica. Este aditamento del MEB se utilizó para analizar la composición elemental de cada uno de los materiales sintetizados. El análisis de cada uno de los polvos se midió en un microscopio electrónico de bajo vacío, de marca JEOL modelo JSM-6490LV aplicando un voltaje de aceleración de 40 kV. Para esta medición, las muestras fueron montadas en un porta muestras metálico, siendo adheridas con una cinta conductora (en el caso de los electrocatalizadores que contenían cobre y fotocatalizadores se empleó una cinta de carbón, en los demás electrocatalizadores se usó una cinta conductora de cobre), cada una de la muestra fueron recubiertas con Au-Pd exceptuando las muestras que contenían paladio en su estructura, este recubrimiento se utilizó para evitar que se carguen eléctricamente y aumentar su conductividad eléctrica.

2.4.2.2.- Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Es una técnica analítica de superficies para el análisis composicional de los materiales y el tipo de carga que se encuentra en ellos. Este análisis puede ser tanto cualitativo como cuantitativo, y además permite la determinación del estado químico de los elementos en la superficie del material.

Esta técnica consiste básicamente en la excitación mediante un haz de rayos X de los niveles internos de los átomos. Lo cual provoca una emisión de fotoelectrones que proporcionan información sobre la energía de cada nivel, por lo que también da información sobre la naturaleza de cada átomo emisor. La energía del haz es $h\nu$ y el fotoelectrón se irradia con una energía cinética, E_K , la diferencia que se da entre ambas energías da como resultado la energía de ligadura (E_L) de un átomo en particular, la cual es característica de cada uno de los elementos. Todo esto se puede resumir en la velocidad de los electrones emitidos mediante el espectro.

$$E_L = h\nu - E_K$$

Para esto se debe trabajar en condiciones de ultra alto vacío. Estas condiciones se pueden conseguir mediante el uso de bombas turbo-moleculares y bombas iónicas apoyadas con vacíos previamente obtenidos por bombas rotatorias de aceite.

2.4.3 Caracterización de las propiedades ópticas y determinación del ancho de banda prohibida.

2.4.3.1 Determinación del ancho de banda prohibida (E_g)

En este trabajo se empleó un espectrofotómetro Agilent Technologies Cary Series UV-Vis-NIR, equipado con una esfera de integración para el análisis de sólidos. Tomando en cuenta la región borde de absorción óptico, la cual corresponde a las energías del fotón que generan transferencias electrónicas se puede determinar el valor del ancho de banda prohibida (E_g), empleando diferentes modelos matemáticos como lo son el Tauc, Cody y Sokolov [73]. Cada uno de estos modelos considera que los materiales tipo semiconductores presentan dos tipos de

transiciones electrónicas de banda prohibida, las cuales pueden ser de tipo indirecto o directo, en ambos casos. Cuando un haz de luz incide sobre los materiales, un fotón es absorbido en la banda de valencia por los electrones el cual, al ser cargado con energía este pasa a la banda de conducción atravesando la banda prohibida. En el primer caso no solo ocurre la absorción de un fotón, sino que también, ocurre el intercambio de un fotón de la red, esto produce un cambio en el vector de onda del electrón. En la **Figura 17** se presentan estos dos tipos de transiciones.

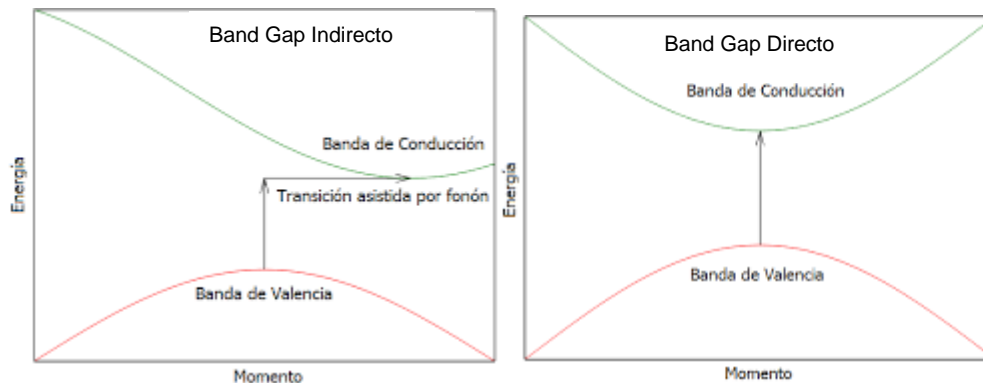


Figura 17.- Transiciones electrónicas que ocurren en los materiales semiconductores.

2.4.3.2 Reflectancia

Uno de los defectos físicos en las propiedades ópticas de los materiales es su superficie. Al ser incidido un haz de luz entre dos medios, con diferente índice de refracción, una parte de este haz de luz se devuelve al primer medio llamado rayo reflejado y el resto de este haz de luz pasa al segundo medio con un cambio en su dirección de propagación llamado rayo transmitido o refractado, esto se esquematiza en la **Figura 18**. Un espectrofotómetro con aditamento para la medición de la reflectancia mide la cantidad de luz reflejada por la superficie de los

materiales como función de las longitudes de onda para producir un espectro de esta propiedad.

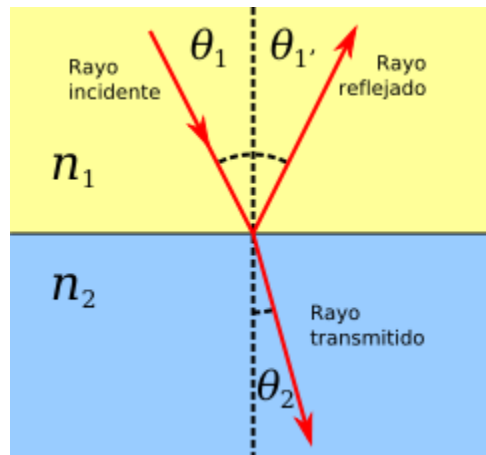


Figura 18.- Efecto de la reflexión y transmisión de un haz de luz entre dos medios [74]

2.4.3.3 Reflectancia difusa (Kubelka - Munk)

Con el uso de la técnica de espectroscopía de UV-Vis, se puede determinar el valor de energía prohibida (E_g) de los materiales, mediante la propiedad de reflectancia de los materiales analizados, empleando algunos modelos, dentro de los cuales se encuentra el de Kubelka-Munk. Este modelo considera un sistema de Beer-Lambert (correlaciona la absorbancia con la longitud de la trayectoria del haz incidente al traspasar una muestra y con las propiedades intrínsecas del material). El modelo de Kubelka-Munk utiliza el coeficiente de Kubelka para la determinación del bandgap de un material utilizando la siguiente ecuación:

$$(F(R_{\infty})h\nu)^2 = (h\nu - E_g)$$

Al graficar (R_{∞}) en función de la energía del fotón ($h\nu$) y realizando una extrapolación en el eje de la energía del fotón incidente, se puede determinar el

valor del ancho de banda prohibida del material. Con lo anterior se puede conocer el comportamiento de la muestra en el espectro electromagnético UV-Vis, debido a que las transiciones que ocurren en los materiales desde la banda de valencia a la banda de conducción de los semiconductores ocurren en esta región del espectro. Los fotocatalizadores sintetizados se analizaron en un espectrofotómetro Cary 500 UV-Vis-NIR el cual está equipado con un aditamento de reflectancia difusa, empleado un rango de 200 a 800 nm. Para la obtención de la E_g se utilizó el dato del porcentaje de reflectancia y aplicando la ecuación de Kubelka-Munk se hizo un gráfico en función de la energía de la luz incidente. Como se mencionó con anterioridad para el valor de E_g se extrapola una línea recta hacia el eje de las abscisas.

2.4.4 Técnicas de caracterización electroquímica.

A continuación, se detallan las técnicas electroquímicas empleadas en este trabajo de tesis, con las cuales se obtiene los procesos de oxidación y reducción de los materiales, además de la resistencia a la transferencia de cargas de estos. Con este tipo de técnicas se obtienen también resultados de la estabilidad que tienen los materiales, entre otros análisis.

2.4.4.1 Voltamperometría Cíclica (VC)

Es la técnica de mayor uso en la rama de la electroquímica, ya que es muy eficiente y versátil. La información obtenida del análisis proporciona un estudio muy completo de las reacciones de transferencia de carga y es un primer indicio para llevar a cabo un estudio electroquímico de los materiales. La técnica es una extensión de la

voltamperometría lineal, solo que se agrega un barrido de inversión en el sentido del potencial. Así se le aplica una señal de excitación triangular al electrodo de trabajo, como se muestra en la **Figura 19**. De esta manera el potencial se barre de manera lineal de un potencial E_0 a un potencial E_f , en este punto el barrido de potencial se invierte hasta alcanzar de nuevo el potencial E_0 .

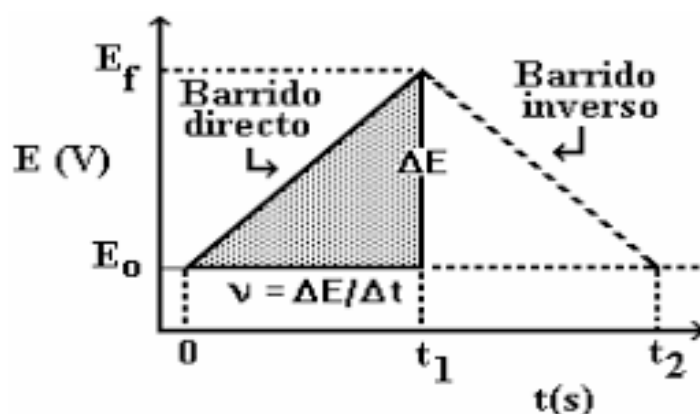


Figura 19.- Señal de excitación de la voltamperometría cíclica: potencial-tiempo triangular [75].

Para la obtención de este análisis, se realiza un barrido de potencial empleando un electrodo de trabajo utilizando una disolución adecuada sin tener algún tipo de agitación. Tomando en cuenta un sistema reversible, el potencial de inversión deben tener como máximo 59 mV más allá del potencial del pico obtenido en el barrido directo. Si el barrido de potencial aplicado es sumamente positivo (nomenclatura IUPAC), el material sufrirá una oxidación en la superficie del electrodo dando lugar a un aumento en la corriente anódica, pues el material analizado presentará un estado de oxidación mayor hasta llegar a un punto en que la superficie del electrodo tendrá una concentración aproximada a cero del material reducido, como se ilustra en la **Figura 20**. Cuando se llega a un potencial lo suficientemente negativo en el

sentido de inversión de la VC las especies oxidadas en la superficie del electrodo sufren una reducción y se demuestra por el aumento en la corriente catódica. De esta manera, esta técnica es capaz de generar de manera muy rápida una especie nueva durante el barrido directo y comprobar la existencia de esta en el barrido inverso. Por este motivo, ésta es una técnica con información muy interesante sobre las reacciones de transferencia de carga superficiales.

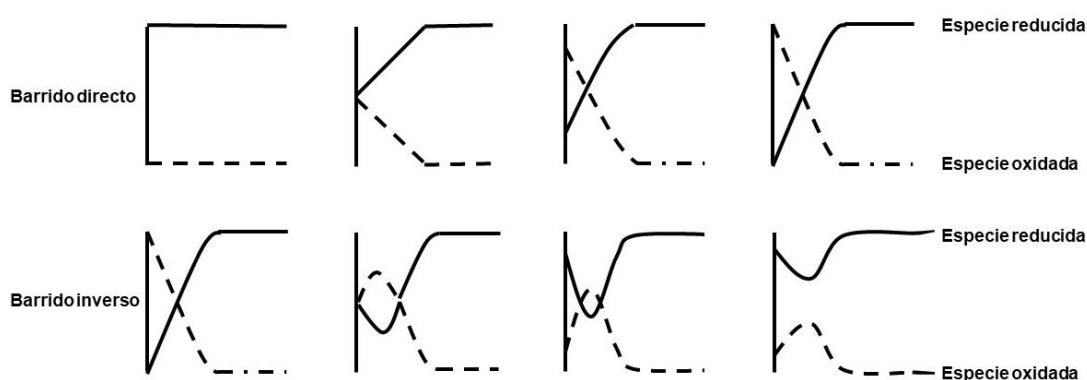


Figura 20.- Perfiles concentración-distancia [76]

Los parámetros de mayor interés en esta técnica, son las magnitudes de las corrientes de pico anódico (i_{pa}) y pico catódico (i_{pc}), y la separación entre los potenciales de pico, $E_{pa} - E_{pc}$. Esta técnica es una herramienta la cual se vuelve muy sencilla de usar cuando los sistemas son reversibles ya que como se mencionó con anterioridad se puede medir la diferencia entre los potenciales de E_{pa} y E_{pc} , en este tipo de sistemas se tiene que (25 °C):

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{59}{n} mV$$

donde n es el número de electrones transferidos y E_{pa} y E_{pc} son los potenciales de pico anódico y catódico, respectivamente, medidos en mV.

En caso de que el sistema sea irreversible o cuasirreversible, la ecuación anterior no es aplicable debido a que la separación de los picos es mayor a 59 mV y es dependiente de la velocidad de barrido. Otra cosa importante es que, en algunos casos en los sistemas irreversibles, no se observa algún pico en el sentido inverso del análisis, por lo que se tiene que, para una velocidad de barrido dada, ΔE_p aumenta a medida que la constante de velocidad k^0 del sistema disminuye. Mientras que, para un sistema con una constante de velocidad dada, la separación entre los picos aumenta al incrementar la velocidad de barrido.

Otro punto importante a considerar es que la no reversibilidad del sistema afecta directamente a las corrientes de pico. Entonces cuanto más irreversible es un sistema, la corriente del pico i_p será más pequeña en el barrido inverso. Esto ocurre a una k^0 menor y al hecho de que una parte significativa del producto de reacción haya difundido desde la superficie del electrodo durante el tiempo necesario para alcanzar el pico en el barrido inverso.

2.4.4.2 Espectroscopía diferencial de masas electroquímica (DEMS)

Técnica electroquímica para detectar los intermediarios gaseosos volátiles que son generados durante las reacciones electroquímicas en estudio. Las moléculas o átomos volátiles las cuales son generadas en las inmediaciones del electrodo de trabajo son detectadas gracias a la relación masa/carga (m/z) de las especies iónicas producidas en el espectrómetro. Estas especies son detectadas

rápidamente en el espectrómetro debido a la configuración con la que cuenta el equipo. Esto provoca que se genere una buena correlación entre potencial/corriente aplicados y la detección de las especies iónicas. Gracias a esto se puede correlacionar la señal emitida electroquímicamente con los intermediarios de reacción generados, con lo que se puede deducir un mecanismo. En el sistema diferencial, se cuenta con dos cámaras de vacío; una de ellas (presión de 10^{-3} bar), permite la eliminación de la mayoría de los gases que entran al equipo, por lo que una pequeña parte pasa a la segunda cámara y el analizador. En la segunda cámara se alcanza presiones del orden de 10^{-8} mbar o inferiores (10^{-6} bar durante las mediciones).

2.4.4.3 Cronopotenciometría

Con esta técnica se considera que la corriente es controlada y constante mientras que el potencial se convierte en la variable dependiente la cual está en función del tiempo (**Figura 21**). En este caso, al mantener una corriente constante, los procesos de transferencia de carga se estarán efectuando a una velocidad constante ocasionando que las concentraciones de las sustancias que participan en la reacción electroquímica comienzan a variar en la superficie del electrodo. Por lo que, se considera la relación de Nerst para sistemas reversibles.

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{Ox}(0, t)}{C_{Red}(0, t)} \right)$$

Considerando un sistema en el cual la corriente que es aplicada es positiva y se tenga en disolución especies *Red*, la concentración de *Red* al electrodo disminuirá constantemente y el producto de la reacción, *Ox*, aumentará su concentración. Todo

el intervalo de tiempo que va desde el inicio de la electrólisis (la estabilización del potencial) al decremento de la concentración del analito, a una concentración cercana al cero en la superficie del electrodo, tiene el nombre de tiempo de transición. La ecuación de Sand relaciona la corriente impuesta y el tiempo de transición desde el punto en el que el potencial se mantiene constante debida a las transformaciones electroquímicas del analito en las inmediaciones del electrodo.

$$\tau^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} n F A D_{Red}^{1/2}}{2i} C_{Red}$$

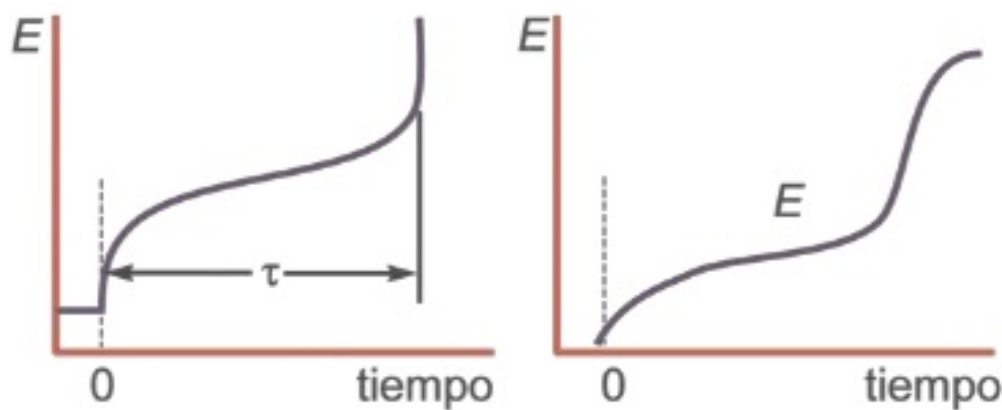


Figura 21.- Perfiles de cronopotenciometría [77].

2.4.4.4 Cronoamperometría

Con esta técnica se registra la perturbación que existe en un experimento imponiéndole un potencial a un determinado intervalo de tiempo (**Figura 22**). Esta perturbación acontece en la interfase entre un conductor sólido y un electrolito el cual no presenta alguna agitación. Cuando se impone un potencial donde las cinéticas de electroreducción/oxidación son tan rápidas que la concentración de las especies reducidas/oxidadas en la superficie del electrodo disminuirán

prácticamente a cero. Este nuevo potencial impuesto se encuentra en una región limitada por la transferencia de masa, específicamente, por la difusión. Entonces la imposición del potencial se va a mantener por un tiempo determinado. Esta condición requerirá de una gran cantidad de corriente, debido a que el proceso ocurre inmediatamente. Esta corriente fluye subsecuentemente manteniendo así la condición de reducción/oxidación en la superficie del electrodo. Provocando entonces que se genere un gradiente de concentración en la superficie del electrodo provocando que se favorezca la llegada de nuevas especies oxidantes/reductoras las cuales deben de ser reducidas/oxidadas.

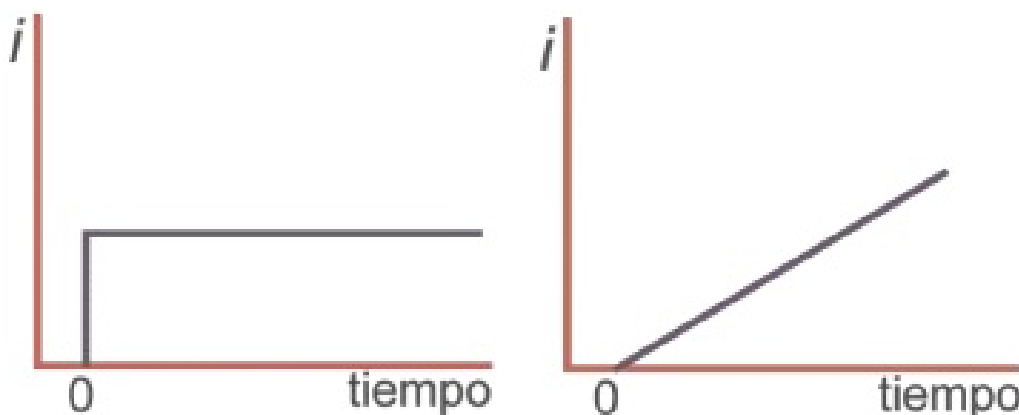


Figura 22.- Perfil de cronoamperometría de un experimento normal [77].

2.4.4.5 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

Método electroquímico el cual se basa en el uso de una corriente alterna, al electrodo se le aplica una señal de potencial y se mide una respuesta en corriente a diferentes frecuencias. El equipo electrónico procesa las mediciones de potencial – tiempo y corriente – tiempo, y como resultados se obtienen valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina “espectro de impedancia”. La impedancia

describe la resistencia eléctrica (R), las cuales son utilizados en circuitos de corriente alterna (CA). La impedancia en un sistema a cada frecuencia está definida por la razón entre la amplitud de la señal de la corriente alterna y la amplitud de la señal de potencial alterno y el ángulo de fase.

CAPÍTULO III

3.- RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1. Caracterización fisicoquímica de los electrocatalizadores.

3.1.1.- Difracción de rayos X y análisis de área superficial (S_{BET})

En la **Figura 23a**, se muestran los difractogramas obtenidos de las muestras Pd/C, Cu₂O/C y SnO_x/C, las cuales presentan picos angostos y definidos. La muestra Cu₂O/C exhibe reflexiones correspondientes a dos fases cúbicas determinando que la fase mayoritaria es la forma cúbica del Cu₂O (*Pn-3m* (224) 01-071-4310) y trazas de la fase cubica de Cu⁰ (*Fm-3m* (225) 03-065-9743). En cuanto a la muestra SnO_x/C, ésta presenta las fases de estaño metálico y óxido de estaño, perteneciendo a la fase tetragonal el Sn⁰ (*I41/amd* (141) 01-072-3240) y SnO (*P4/nmm* (129) 01-085-0423) respectivamente. Para el material de Pd/C se obtuvo la fase cúbica del Pd⁰ *Fm-3m* (225) 01-087-0645), sin embargo, en comparación con las muestras de Cu₂O/C y SnO_x/C, esta presentó reflexiones anchas las cuales están asociadas con tamaños de partícula y cristalito pequeños. La difracción observada a $2\theta = 25^\circ$, es característica del carbón Vulcan en el cual están soportados cada uno de los materiales. En la **Figura 23b**, se muestran los resultados obtenidos de los electrocatalizadores binarios de Pd-Cu₂O/C y Pd-SnO₂/C. Se aprecia como el difractograma obtenido del electrocatalizador Pd-Cu₂O/C, no presenta reflexiones correspondientes a la fase de Cu₂O, sin embargo, se aprecian las reflexiones correspondientes al Pd⁰, esto permite sugerir que el cobre metálico sustituye átomos de paladio en la celda unitaria de este, generando

así una solución sólida entre el Pd-Cu. En la **Tabla 2**, se muestra la distorsión que se presenta en el volumen de la celda unitaria de cada uno de los electrocatalizadores. Para la muestra de Pd-Cu₂O/C se observó una mayor distorsión en comparación con el volumen de celda unitaria teórica del Pd, con esto se puede confirmar que esta distorsión en la red es causada por la formación de una solución sólida entre los átomos de Pd y Cu. Por otra parte, en el electrocatalizador de Pd-SnO₂/C se determinaron reflexiones correspondientes al Pd⁰ y a la fase tetragonal de SnO₂ (*P42/mnm* (136) 00-041-1445). La difracción observable un valor $2\theta = 25^\circ$, es característica del carbón Vulcan en el cual están soportados cada uno de los materiales. En cuanto al tamaño de cristalito, el cual se muestra en la **Tabla 2**; este fue calculado en base a la ecuación de Scherrer ($d = k\lambda / B \cos\theta$), en donde d es el tamaño de cristalito de la muestra, k se refiere a una constante usualmente se utiliza 0.9, λ es el número de onda de Cu-K α ($\lambda = 1.54178$ Å), B es la anchura a media altura (FWHM por sus siglas en inglés) y θ es el ángulo de difracción de Bragg. Por lo anterior, se determinó el orden creciente del tamaño de cristalito que presentaron los materiales donde: Pd/C < Pd-SnO₂/C < Pd-Cu₂O/C < Cu₂O/C < SnO_x/C (**Figura 23c**). Adicionalmente, se presentó un comportamiento similar entre los electrocatalizadores que contenían paladio, ya que se observa como estos materiales muestran picos anchos y menos definidos que los electrocatalizadores de Cu₂O/C y SnO_x/C. Otro parámetro importante que debe medirse para este tipo de materiales es el área superficial ya que afecta directamente la actividad electrocatalítica de estos, por lo que, se llevaron a cabo las mediciones del área superficial (S_{BET}) para cada uno de los materiales electrocatalíticos, en la **Figura 23d**, se muestran los gráficos de adsorción-

desorción de estos, exhibiendo un comportamiento de isoterma de Tipo II, la cual es característica de los sólidos macroporosos. Todos los electrocatalizadores presentaron un área superficial por encima de los $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, determinando que el material con mayor área superficial fue el $\text{Cu}_2\text{O/C}$, lo cual indica que este tiene una mayor capacidad de adsorción-desorción de N_2 y por lo tanto una superficie mayor en comparación de los demás materiales.

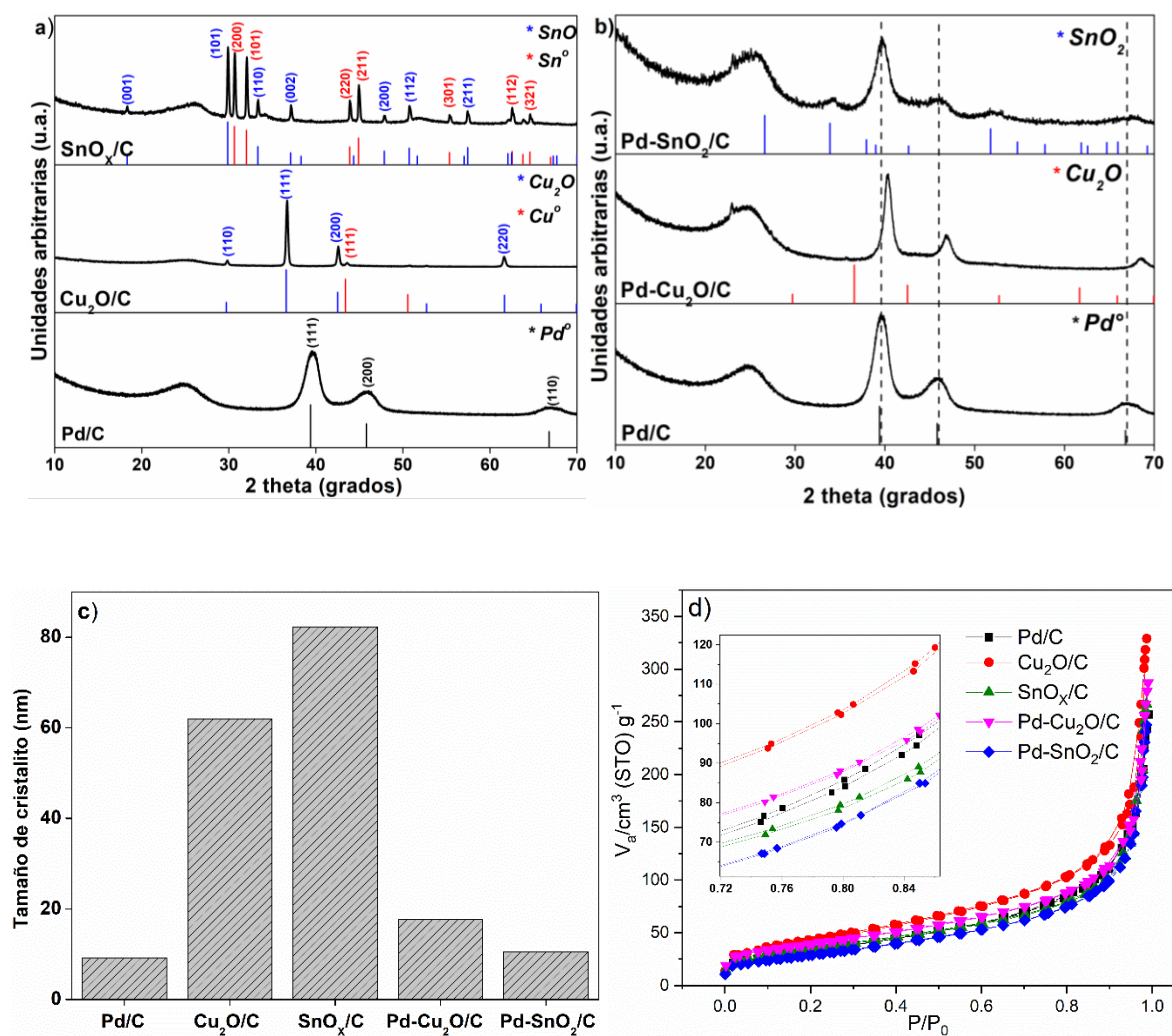


Figura 23.- Espectros de rayos-X, de los materiales a) Pd/C , $\text{Cu}_2\text{O/C}$ y SnO_x/C , b) Pd/C , $\text{Pd-Cu}_2\text{O/C}$ y $\text{Pd-SnO}_2/\text{C}$ y c) cálculo del tamaño de cristalito de los materiales y d) mediciones de adsorción-desorción (S_{BET}).

Tabla 2.- Cálculo de parámetros de DRX

Material	Tamaño de cristalito (nm)	Area superficial S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	Volumen de celda unitaria teórico (\AA^3)	Volumen de celda unitaria real (\AA^3)	Distorsión del volumen de celda (%)
Pd/C	9	120	62.01*	61.52	0.79
Cu ₂ O/C	62	154	76.77	76.49	0.36
SnO _x /C	82	124	108.15 (Sn ⁰)	112.38	3.76
(Sn ⁰ + SnO)			69.85 (SnO)	71.34	2.08
Pd-Cu ₂ O/C	18	106	62.01*	58.11	6.29
Pd-SnO ₂ /C	11	139	62.01*	60.84	1.88

* Volumen de celda unitaria teórica del Pd⁰, cubica (*Fm-3m* (225) 01-087-0645)

3.1.2.- Caracterización morfológica de los electrocatalizadores

Producto del método de síntesis mediante el cual se obtuvieron los materiales electrocatalizadores se obtuvieron partículas nanométricas, las cuales fueron observadas por MET. En la **Figura 24** se presentan las imágenes obtenidas del MET y su correspondiente transformada de Fourier inversa (FFT) con la cual fue posible determinar la orientación de los planos de los electrocatalizadores metálicos y óxidos metálicos. La **Figura 24a**, correspondiente al Pd/C, presenta tamaños de partícula nanométricos (≈ 10 nm de diámetro). Al realizar un acercamiento de la imagen se pudo determinar la distancia interplanar de las nanopartículas de Pd con ayuda de la FFT determinando un valor de $d=1.97 \text{ \AA}$, la cual corresponde al plano (200) del Pd⁰. Para el electrocatalizador de Cu₂O/C (**Figura 24b**), se obtuvo un tamaño similar de partícula que la muestra anterior, con un tamaño aproximado de

10 nm; empleando la FFT se determinó una distancia interplanar de 2.16 \AA la cual se atribuye al plano (200) del Cu_2O . En la **Figura 24c**, se presentan los análisis de MET del material electrocatalizador SnO_x/C . En estas imágenes se observa un tamaño de partícula de aproximadamente 10 nm, además, de que estas partículas se encuentran en forma aglomerada. Empleando la transformada de Fourier inversa se determinó la distancia interplanar de 3.67 \AA del material estudiado, correspondiendo al plano (110), del SnO .

Para la muestra de $\text{Pd-Cu}_2\text{O/C}$, presentada en la **Figura 24d**, se tienen partículas nanométricas y de forma aglomerada las cuales están soportadas en el material de carbono. En esta muestra se realizó un análisis en dos áreas las cuales se enmarcan con recuadros rojos, la primera área seleccionada corresponde al Pd^0 de la muestra, en cuanto al área dos seleccionada, corresponde a un segundo tipo de elemento que se encuentra presente en el material. Otra confirmación de que en este se presenta una solución sólida entre los átomos de Pd y Cu, lo cual confirma que el desplazamiento obtenido en los picos de difracción obtenidos por DRX se debe a la formación de una solución sólida. Por último, se analiza la imagen de MET correspondiente al electrocatalizador de $\text{Pd-SnO}_2/\text{C}$ (**Figura 24e**) realizando el análisis en dos diferentes áreas; mostrando así, la existencia de dos planos cristalográficos diferentes. Al determinar las distancias interplanares se obtuvo como resultado 2.23 \AA y 3.12 \AA , correspondiendo al plano (111) del Pd^0 y al plano (101) del SnO_2 .

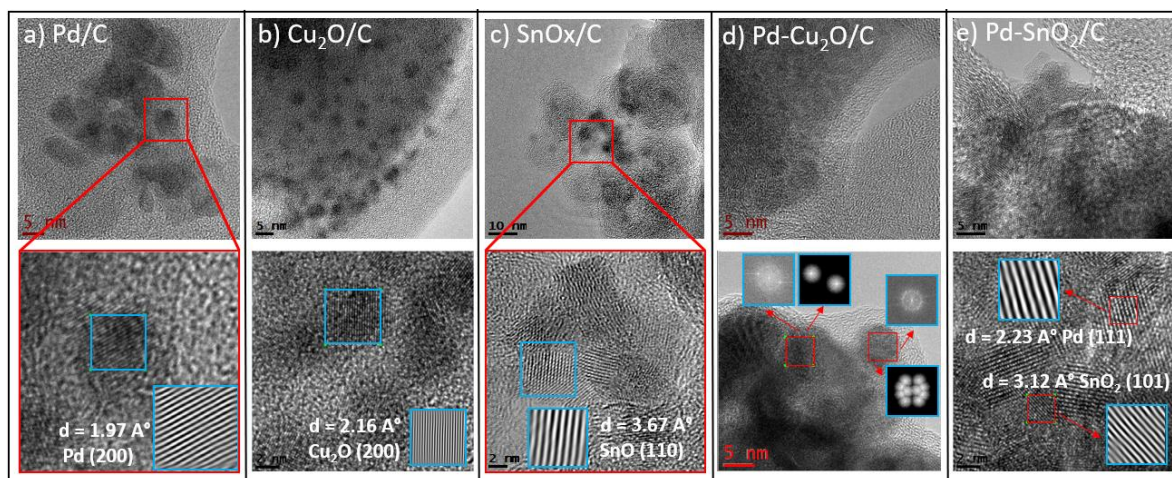


Figura 24.- Análisis de MET de los electrocatalizadores

3.1.3.- Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)

La espectroscopia de XPS se usa en el estudio de la composición superficial y determinación de los estados de oxidación de los diferentes componentes en las muestras. En la muestra de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{C}$, la cual se presenta en la **Figura 25a y 25b**, se observan los espectros de $\text{Cu } 2p$ y $\text{O } 1s$. En cuanto a la señal de $\text{Cu } 2p$, se observó un doblete entre 932.7 eV y 952.4 eV, asociados al Cu^+ que conforma el compuesto de Cu_2O . Otro doblete se observó entre 945.7 eV y 948.9 eV, correspondiente a los satélites de esta especie. Un doblete asociado al Cu^{2+} fue identificado entre 935.8 eV y 955.8 eV y sus correspondientes satélites se aprecian entre 940 eV y 942.8 eV. El espectro perteneciente al $\text{O } 1s$ es característico de los picos que pertenecen a la red del oxígeno el cual aparece a los 530.4 eV y el pico que aparece a los 532 eV es asignado a las vacancias de oxígeno. También se identificaron picos correspondientes al Cu^+ y Cu^{2+} en el espectro del $\text{Cu } 2p$ de la muestra de $\text{Pd-Cu}_2\text{O}/\text{C}$, estos se muestran en la **Figura 25f** (es difícil de apreciar porque tiene demasiados puntos. Será posible difuminarlos, o eliminar). Es importante

mentar que la concentración de Cu^+ es mayor en la muestra $\text{Cu}_2\text{O}/\text{C}$ en comparación con la muestra $\text{Pd-Cu}_2\text{O}/\text{C}$, debido a que se observa como los picos correspondientes a la especie Cu^{2+} son más intensos. El espectro de XPS del Pd 3d en el material Pd/C (**Figura 25c**), Pd- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{C}$ (**Figura 25e**) y Pd- SnO_2/C (**Figura 25g**) muestra que este se encuentra en su especie metálica Pd^0 de acuerdo a la energía presente a los 341 eV ($3d_{3/2}$) y 335.8 eV ($3d_{5/2}$), también se pudo observar señales características al Pd^{2+} observadas a los 343.4 eV y 338.3 eV. La muestra Pd/C exhibió una relación similar entre Pd^0 y Pd^{2+} , sin embargo, en cuanto a la muestra de Pd- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{C}$ presentó una concentración mayor de Pd^{2+} , mientras que en la de Pd- SnO_2/C se determinó que la especie con mayor concentración fue de Pd^0 , por lo que se puede sugerir que los composites de Pd- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{C}$ y Pd- SnO_2/C promovieron un ambiente oxidativo así como reductor para las especies de Pd. En la **Figura 25d** y **25h**, se muestran los espectros correspondientes al Sn 3d obtenido de las muestras SnO_x/C y Pd- SnO_2/C , en estas figuras el Sn $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$ se dividen en dos picos debido a la presencia de Sn^{4+} y Sn^{2+} . Los picos que aparecen en 496 eV y 488 eV son asignados a las especies de Sn^{2+} , mientras que los picos observables a los 495.7 eV y 487 eV corresponden a la especie de Sn^{4+} , confirmando la existencia de estos dos estados de oxidación en las muestras. En ambas muestras, se determinó una mayor concentración de especies de Sn^{2+} en comparación con especies de Sn^{4+} .

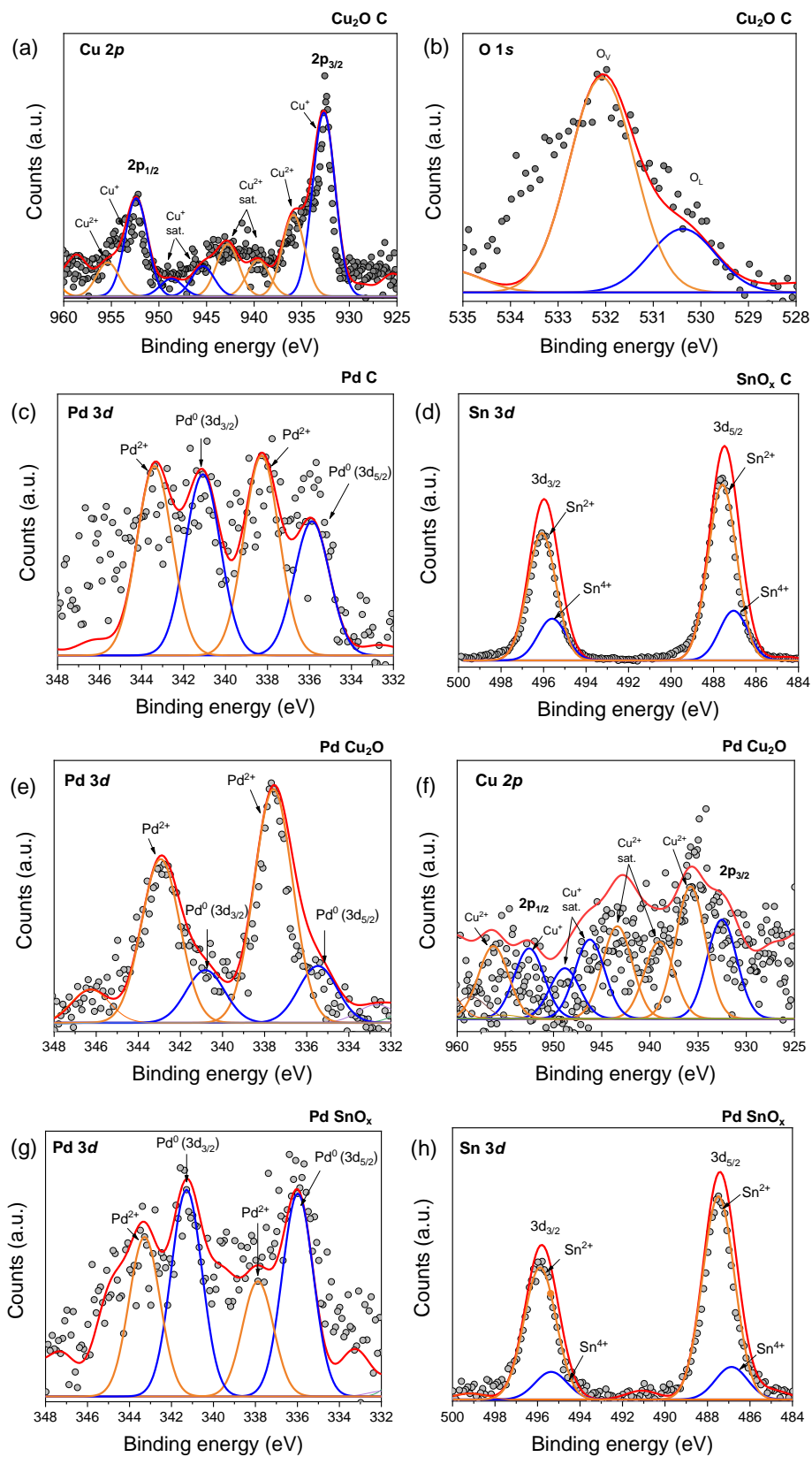


Figura 25.- Espectros de XPS de los Electrocatalizadores: (a-b) Cu₂O/C, c) Pd/C, d) SnO_x/C, (e-f) Pd- Cu₂O/C y (g-h) Pd-SnO_x/C.

3.2 Caracterización electroquímica

3.2.1 Voltamperometría Cíclica (VC)

Para esta caracterización se empleó una celda de tres electrodos convencional, utilizando como electrodo de referencia uno de Ag/AgCl 3.0 M de KCl, un contraelectrodo de platino y como electrodo de trabajo se utilizó un electrodo de carbón vitreo con un diámetro de 3 mm en el cual se depositaron 3 µl de una tinta del material previamente preparada. Utilizando la ecuación de Nerst $E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + E_{Ag/AgCl}^{\circ} + 0.059 pH$ se determinó el valor de potencial del electrodo de hidrógeno reversible. Todas las mediciones se realizaron con una solución electrolítica de KOH 0.5 M. Para la fabricación de las tintas se empleó una mezcla de los materiales sintetizados y una solución de agua - Nafion[®] el cual sirve como agente adhesivo y medio de transferencia iónica. La velocidad de barrido aplicada para estas mediciones fue de 50 mV/s en sentido inicial oxidativo, todos los datos de potencial de esta sección son reportados contra el electrodo de referencia de hidrogeno (RHE por sus siglas en inglés) empleando la ecuación de Nerst para la conversión de potencial del electrodo de referencia de Ag/AgCl 3 M (eje “x”) y en densidad de corriente (j / mA cm², eje “y”). La respuesta voltaje – corriente para Pd/C puede ser observada en ambas **Figuras 26a** y **26b**, se puede observar claramente un pico a los 0.74 V el cual está asociado al proceso de reducción del PdO a Pd⁰, seguido de la interacción del hidrógeno (H_{UPD}) o también denominado pico de adsorción/desorción de H₂, el cual se observa a los 0.16 V. En el barrido

anódico, es posible observar el pico de desorción de H_2 de la superficie del Pd/C (0.51 y 0.65 V), así como los picos asociados a la formación de Pd-OH y PdO en potenciales de 0.88 y 1.23 V, respectivamente. En la **Figura 26a**, se presenta la muestra Cu_2O/C , exhibiendo un pico de reducción a los 0.61 V el cual es asociado a la reducción de óxido de cobre (II) a cobre metálico. Observando las corrientes anódicas se registraron tres picos entre 0.60, 0.87 y 0.93 V, los cuales corresponden a los estados de oxidación del cobre (I) y cobre (II). Por último, el electrocatalizador de SnO_x/C presenta un pico característico de reducción el cual corresponde al SnO/Sn^0 a -0.61 V y su contraparte oxidativa de Sn^0/SnO a los -0.06 V, el cual está asociado con la oxidación del estaño metálico al óxido de estaño (II). Por otra parte, en la **Figura 26b**, se hace la comparación entre la muestra que solo contiene paladio con las muestras que presentan en sus estructuras óxido de estaño (IV) y óxido de cobre (I). En cuanto a la muestra Pd- Cu_2O/C se determinaron los picos correspondientes a los procesos redox, los cuales se han descrito en la **Figura 26a**. Esto confirma lo anteriormente mencionado sobre la formación de una solución sólida entre el Pd y el Cu. En cuanto al electrocatalizador Pd- SnO_2/C , no fue posible observar los picos asociados a los procesos redox del estaño, solo fue posible observar picos correspondientes a la oxidación y reducción del paladio. Con respecto al material bimetálico de Pd-Sn, el voltamograma presento picos redox de Pd, en combinación con una señal de corriente capacitiva lo cual es correspondiente al óxido de estaño. Cabe mencionar que el óxido de estaño cambia de SnO a SnO_2 cuando es mezclado con nanopartículas de Pd.[78]

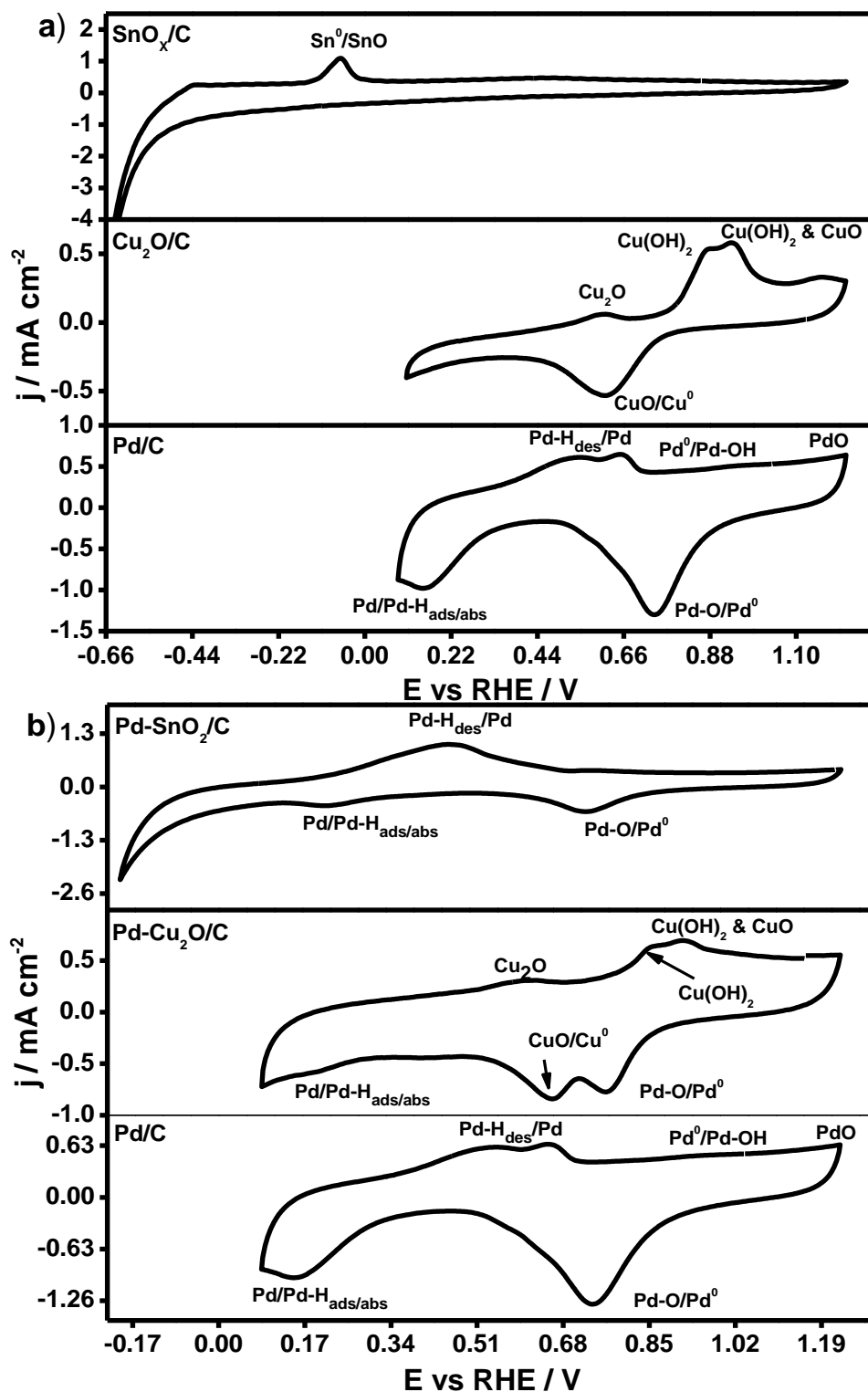


Figura 26.- Voltametría cíclica de los electrocatalizadores a) Pd/C , Cu_2O/C y SnO_x/C ; b) Pd/C , $Pd-Cu_2O/C$ y $Pd-SnO_2/C$ en una solución de KOH 0.5 M y saturada con N_2 .

3.2.2 Determinación de la actividad electrocatalítica de los materiales en presencia de CO₂ por voltamperometría cíclica (CV)

Para evaluar la respuesta de los electrocatalizadores en la reducción de CO₂, se realizaron pruebas en solución electrocatalítica en dos soluciones electrolíticas: 1) Na₂SO₄ 0.5 M y 2) KHCO₃ 0.1 M, a continuación, se realiza el análisis de los resultados en cada uno de los casos. Los resultados son expresados contra el electrodo de referencia de hidrogeno (RHE).

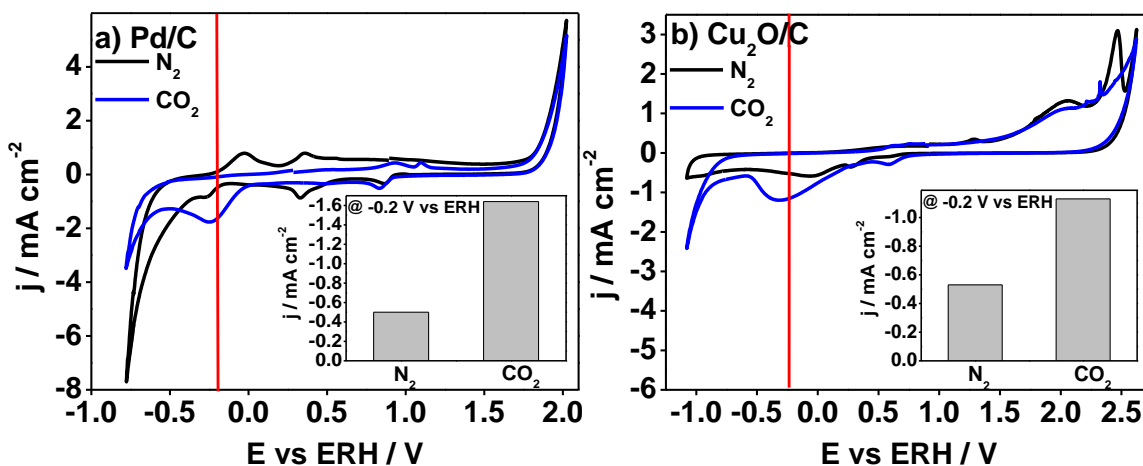
3.2.2.1 Evaluación en solución Na₂SO₄ 0.5 M @ 5 mV/s

En la **Figura 27** se presentan los resultados de la evaluación electroquímica hacia la reducción de CO₂ de los electrocatalizadores en el electrolito de Na₂SO₄ 0.5 M. Inicialmente se realizó un proceso de activación de los materiales, el cual consiste en la aplicación de 20 ciclos de potencial a una velocidad de barrido de 50 mV/s manteniendo el sistema libre de oxígeno para evitar procesos redox no deseados en el electrocatalizador. Después de esto, el análisis se llevó a cabo bajo dos condiciones i) saturación del sistema con N₂ (línea continua color negro) y ii) sistema saturado con CO₂ (línea continua color azul). La **Figura 27a**, pertenece al voltamograma obtenido de la muestra de Pd/C, se puede observar el pico correspondiente al proceso de reducción del PdO a Pd⁰ el cual aparece a un potencial aproximado de 0.35 V, continuando hacia potenciales más negativos (-0.25V) llegamos a la zona de adsorción/evolución de hidrógeno. Por último, dos picos de oxidación fueron detectados a -0.05 y 0.4 V, los cuales corresponden a la reacción desorción/oxidación del hidrógeno y oxidación del paladio metálico a óxido de paladio, respectivamente. Cuando el sistema es saturado con CO₂, se aprecia

una señal de reducción entre potenciales -0.5 y 0.0 V, la cual corresponde a la reducción de CO_2 en la superficie de las nanopartículas de Pd. Se observa como la presencia de la molécula de CO_2 genera una supresión en la reacción de evolución de hidrógeno (HER), evitando así la adsorción/desorción del hidrógeno. Adicionalmente, se pueden apreciar dos picos de oxidación (0.9 y 1.1 V) asociados a la re-oxidación de los productos de CO_2 (CO_2 red-prod). En la misma **Figura 27a**, se presenta un gráfico correspondiente a la corriente Faradaica obtenida de la electroreducción de CO_2 tomada a un potencial de -0.2 V comparada con el valor obtenido bajo la condición de N_2 . La **Figura 27b**, corresponde a la evaluación del electrocatalizador de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{C}$. En este gráfico se observaron picos de reducción del Cu, estos mismos picos se presentaron a potenciales más positivos cuando el material se encontraba en presencia de CO_2 , esto debido al cambio de pH que sufre la solución cuando la concentración de CO_2 aumenta ($\text{pH} = 6.6$). A un valor de potencial de 1.30 V se observa una señal, la cual corresponde a la formación de Cu_2O . A un potencial de 2.0 V se observa el pico correspondiente a la formación de Cu(I) a Cu(II). Por otro lado, hacía potenciales más negativos, se observó un pico asociado a la formación de productos de reducción del CO_2 , el cual apareció a los -0.25V. En este mismo gráfico se hace una comparación entre saturación de N_2 y CO_2 , tomando la densidad de corriente a un potencial de -0.2 V. Observamos como ésta aumenta significativamente en presencia de CO_2 , promoviendo una gran actividad hacia la presencia de éste. De acuerdo a la **Figura 27c**, correspondiente al electrocatalizador SnO_x/C , se demuestra que este material no presenta actividad hacia la RRCO_2 , debido a que no existe una diferencia significativa antes y después de la saturación del sistema con CO_2 . La muestra Pd- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{C}$ presentó un

comportamiento similar al electrocatalizador de Pd/C, suprimiéndose la evolución de hidrógeno y su señal de desorción (0.8 V) (**Figura 27d**). Indicando así que este material tiene preferencia por la reacción de reducción de CO₂.

Haciendo enfoque en el hecho de que el electrocatalizador Pd-Cu₂O/C contiene la mitad de la cantidad de Pd que el electrocatalizador de Pd/C, el pico máximo de reducción de CO₂ (-0.2 V) muestra la mitad de la corriente obtenida por el Pd/C en el mismo potencial de análisis (recuadros de la **Figura 27a y 27d**). En la **Figura 27e**, el electrocatalizador de Pd-SnO₂/C presenta un aumento de la corriente de reducción al estar en condiciones de saturación de CO₂. Esto se puede observar debido a la comparación que se muestra en este mismo grafico (negro), ya que en presencia de N₂, no muestra una corriente reductiva. Esta corriente faradaica que se observa en el gráfico azul entre potenciales de -0.05 a -0.6 es debida a la reacción de electroreducción de CO₂. En el recuadro de la **Figura 27e** se muestra la corriente máxima obtenida a los -0.2 V en condiciones de saturación con N₂ y CO₂.



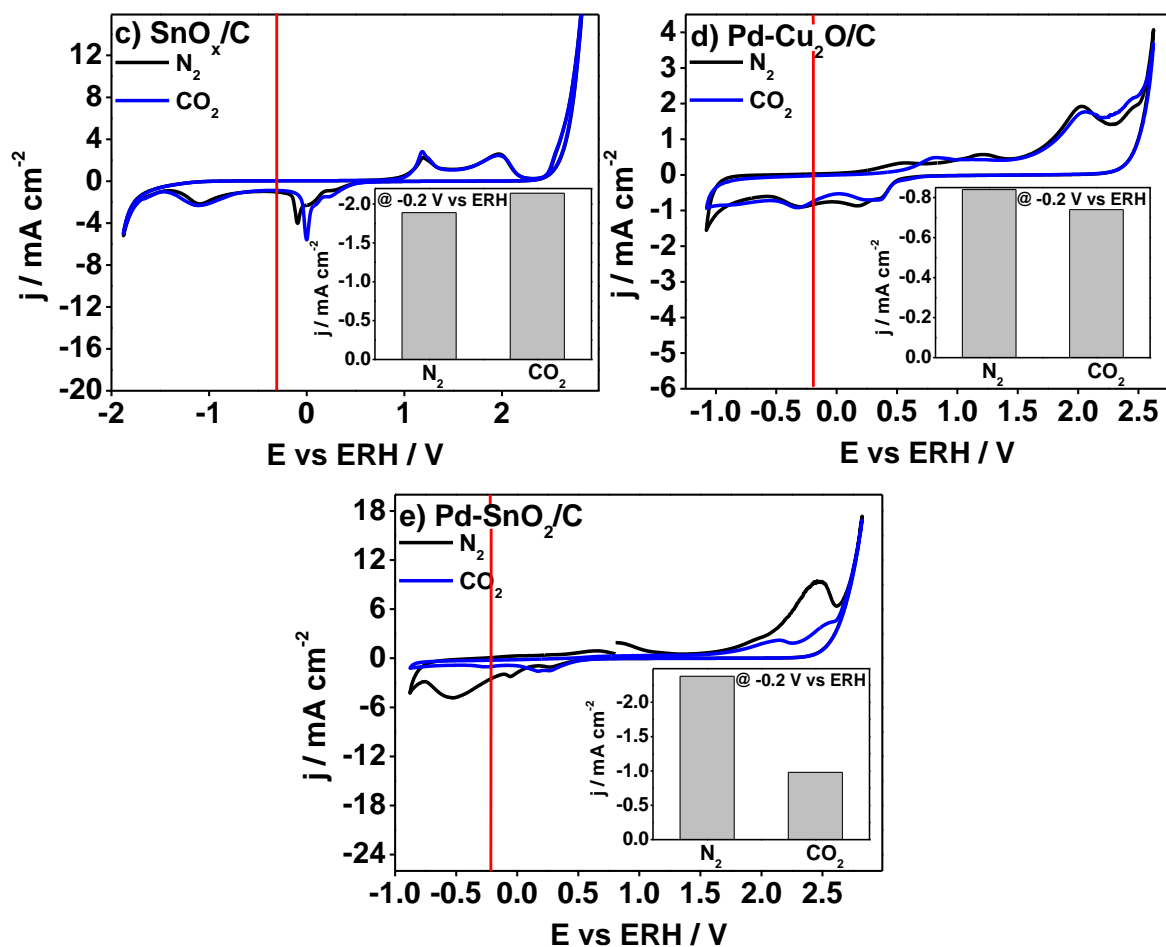


Figura 27.- Electroreducción de CO₂ de los electrocatalizadores: a) Pd/C, b) Cu₂O/C, c) SnO_x/C, d) Pd-Cu₂O/C y e) Pd-SnO₂/C en una solución 0.5 M de Na₂SO₄ a una velocidad de barrido de 5 mV/s.

3.2.2.2 Evaluación en solución KHCO₃ 0.1 M @ 5 mV/s

Como segunda solución electrolítica se empleó KHCO₃ 0.1 M, para realizar las mismas pruebas, y observar si ésta provoca una mejora en la actividad de los electrocatalizadores en la reacción de reducción de CO₂. En la **Figura 28**, se presenta el análisis electroquímico correspondiente a los electrocatalizadores, en presencia y en ausencia de CO₂, estos resultados son reportados contra el electrodo de referencia de hidrógeno. Igualmente, que en la sección 3.2.2.1, se realizó una activación, la cual consistió en ciclar 20 veces el material antes de su evaluación. El

gráfico negro corresponde al resultado obtenido con saturación de N_2 , mientras que el gráfico azul se refiere a los resultados obtenidos con el sistema saturado de CO_2 . La **Figura 28a**, presenta los resultados obtenidos de la muestra Pd/C, primeramente, analizando el gráfico obtenido con la saturación de N_2 , se observó un pico de reducción de PdO a Pd a un potencial de 0.4 V. La zona de adsorción/evolución de hidrógeno comenzó a los 0.05 V, mientras que dos picos de oxidación a los 0.01 y 0.03 V corresponden a la reacción de desorción/oxidación de hidrógeno. Cuando la solución fue saturada con CO_2 , el pico de reducción del Pd se recorrió hacia valores de potencial más positivos, lo cual corresponde a la disminución del pH del electrolito debido a la saturación de esta con CO_2 . También se observó, una señal de reducción faradaica a potenciales entre 0.0 y -0.7 V, la cual corresponde a la reducción de CO_2 sobre las nanopartículas de Pd. En esta misma figura se puede observar como la electroreducción de CO_2 generó una supresión parcial de la reacción de evolución de hidrógeno (REH), y como la señal de desorción de hidrógeno desaparece. Adicional a esto, dos picos nuevos de oxidación correspondientes a la re-oxidación de los productos de reducción de CO_2 (CO_2 red-prod), se observan a 0.8 y 1.0 V. En esta misma figura, se realiza una comparación entre las corrientes faradaicas obtenidas en la electroreducción de CO_2 y bajo la saturación de N_2 tomadas a un potencial de -0.2 V. La **Figura 28b**, corresponde a la evaluación realizada en el electrocatalizador de Cu_2O/C . En este gráfico, se determinó el pico de reducción de Cu, el cual a su vez tuvo un desplazamiento hacia potenciales más positivos cuando se evaluó con saturación de CO_2 , debido al cambio de pH que sufre la solución electrolítica en presencia de esta molécula. La presencia del pico de formación de CuO a 1.3 V es suprimido

evidentemente en presencia de CO_2 . Además, se observa un nuevo pico correspondiendo a la oxidación de $\text{CO}_2^{\text{red-prod}}$ exhibiéndose a los 2.05 V. En cuanto a lo más importante, la reducción que comienza a sobrepotenciales de -0.3 V indica la selectividad de la reducción de CO_2 y no en la REH. El recuadro que se muestra en esta misma figura, corresponde a las corrientes faradaicas obtenidas en condiciones de saturación de N_2 y en CO_2 a un potencial de -1.0 V. Una mayor corriente faradaica indica una mayor eficiencia en la reacción de reducción de CO_2 , en el electrocatalizador de $\text{Cu}_2\text{O/C}$. El electrocatalizador de SnO_x/C se presenta en la **Figura 28c**. Sin embargo, no se aprecian diferencias significativas en las señales obtenidas en los voltamogramas en ausencia y presencia de CO_2 como en los casos anteriores. Solo se puede apreciar un ligero aumento en la corriente hacia la zona de potencial correspondiente a la REH, lo que indica que este electrocatalizador no es bueno en la reacción de reducción de CO_2 , siendo preferente la reacción de evolución de hidrógeno. El electrocatalizador de $\text{Pd-Cu}_2\text{O/C}$ presentó un comportamiento similar al comportamiento del Pd/C , se observó como las señales de evolución y de la desorción de H_2 (-0.8 V) se vieron suprimidas (**Figura 28d**), lo cual es indicativo de la preferencia mayor hacia la reacción de reducción de CO_2 . Teniendo en cuenta que el material $\text{Pd-Cu}_2\text{O/C}$, cuenta con la mitad de la cantidad de Pd que el Pd/C , el pico máximo de reducción de CO_2 (-0.2 V) muestra la mitad de la corriente obtenida por el Pd/C al mismo potencial (recuadros en las **Figuras 28a y 28d**). En la **Figura 28e**, que corresponde al electrocatalizador de $\text{Pd-SnO}_2/\text{C}$, presenta un incremento en la corriente anódica cuando se tiene la condición de saturación de CO_2 en comparación cuando se tiene purgado el sistema con N_2 . La corriente faradaica obtenida de -0.05 a -0.6 es debida a la reacción de

electroreducción de CO_2 , el recuadro de la **Figura 28e**, muestra la máxima corriente obtenida a los -0.2 V en N_2 y en CO_2 .

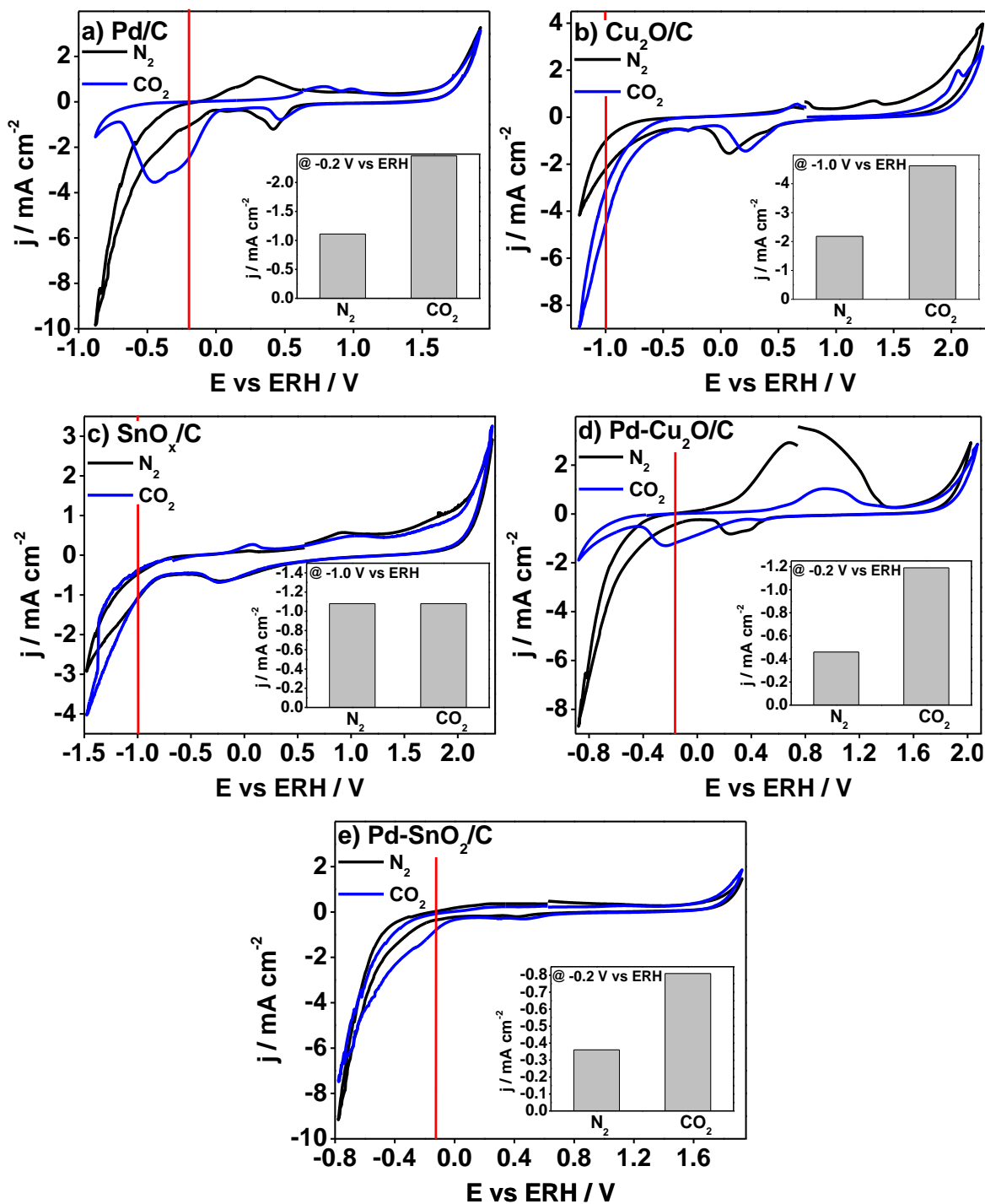


Figura 28.- Electroreducción de CO_2 de los electrocatalizadores: a) Pd/C, b) $\text{Cu}_2\text{O/C}$, c) SnO_x/C , d) Pd- $\text{Cu}_2\text{O/C}$ y e) Pd- SnO_2/C en una solución 0.1 M de KHCO_3 a una velocidad de barrido de 5 mV/s .

En la **Tabla 3**, se hace una comparación de la corriente obtenida a potenciales de 0.2 V y -1.0 V, de los electrocatalizadores, en solución electrolítica de sulfato de sodio (Na_2SO_4 0.5 M) y carbonato ácido de potasio (KHCO_3 0.1 M).

Tabla 3.- Comparación de los potenciales obtenidos a un valor de -0.2 V (Pd/C, Pd-Cu₂O/C y Pd-SnO₂/C) y a -1.0 V (Cu₂O/C y SnO_x/C) en solución electrolítica de Na_2SO_4 0.5 M y KHCO_3 0.1M.

Electrocatalizador	Solución Na_2SO_4 0.5 M V/RHE	Solución KHCO_3 0.1 M V/RHE
Pd/C	-1.61	-2.60
Cu ₂ O/C	-1.46	-4.50
SnO _x /C	-2.09	-1.07
Pd-Cu ₂ O/C	-0.83	-1.30
Pd-SnO ₂ /C	-0.97	1.35

3.2.2.3 Evaluación en la reducción de CO_2 por voltametría lineal (LSV)

La actividad electroquímica hacia la RRCO_2 , fue estudiada con un análisis adicional de voltametría lineal (LSV), La **Figura 29a**, describe los resultados obtenidos en un barrido lineal catódico de los metales, así como de los óxidos metálicos, en presencia de KHCO_3 0.1 M previamente purgado con N_2 . Los cuales se realizaron a una velocidad de barrido de 20 mV/s. En este mismo gráfico, es posible observar que el material Pd/C presentó el menor sobrepotencial hacia la REH, lo cual sugiere que este presenta la mejor actividad para la generación de hidrógeno. También, se pudo observar cómo los electrocatalizadores bimetálicos presentan los menores sobrepotenciales comparados con el Cu₂O/C y el SnO_x/C, los cuales mostraron los más altos sobrepotenciales para esta reacción de reducción de la molécula del

agua. Después de estas mediciones, la solución electrocatalítica fue saturada con CO_2 para evaluar la habilidad de los electrocatalizadores metálicos u óxidos metálicos para la prueba de RRCO_2 . La **Figura 29b**, corresponde a los resultados obtenidos en la prueba de LSV en presencia de CO_2 . En este gráfico se demuestra la capacidad de reducir la molécula de CO_2 del Pd/C y de los electrocatalizadores bimetalicos, los cuales contienen Pd en su estructura, de realizar la RRCO_2 a sobrepotenciales menores que la REH. En cuanto a los electrocatalizadores de $\text{Cu}_2\text{O/C}$ y SnO_x/C no fue posible determinar una respuesta favorable de electroconversión de CO_2 . En las **Figuras 29c** y **29d**, se realizó un análisis más a fondo de los electrocatalizadores, empleando los gráficos de Tafel tanto en el comportamiento de los materiales hacia la REH como hacia la RRCO_2 , respectivamente. Una pendiente baja (mV/dec), en la región de transporte mixto a bajos sobrepotenciales es un indicativo de una mejor cinética en la reacción. Con respecto a lo anterior, los electrocatalizadores de Pd/C y Pd/ $\text{Cu}_2\text{O/C}$, presentaron los mejores valores de pendiente (49 y 42 mV/dec , respectivamente), para realizar la REH. Por otro lado, cuando se realizó la saturación de CO_2 en la solución, se observó como los electrocatalizadores $\text{Cu}_2\text{O/C}$ y SnO_x/C obtuvieron valores de pendiente muy altos (198 y 168 mV/dec), lo cual es indicativo de que la cinética hacia la RRCO_2 en estos materiales es lenta. Los electrocatalizadores con un porcentaje de Pd en su estructura mostraron los mejores valores de pendiente para llevar a cabo la conversión de CO_2 .

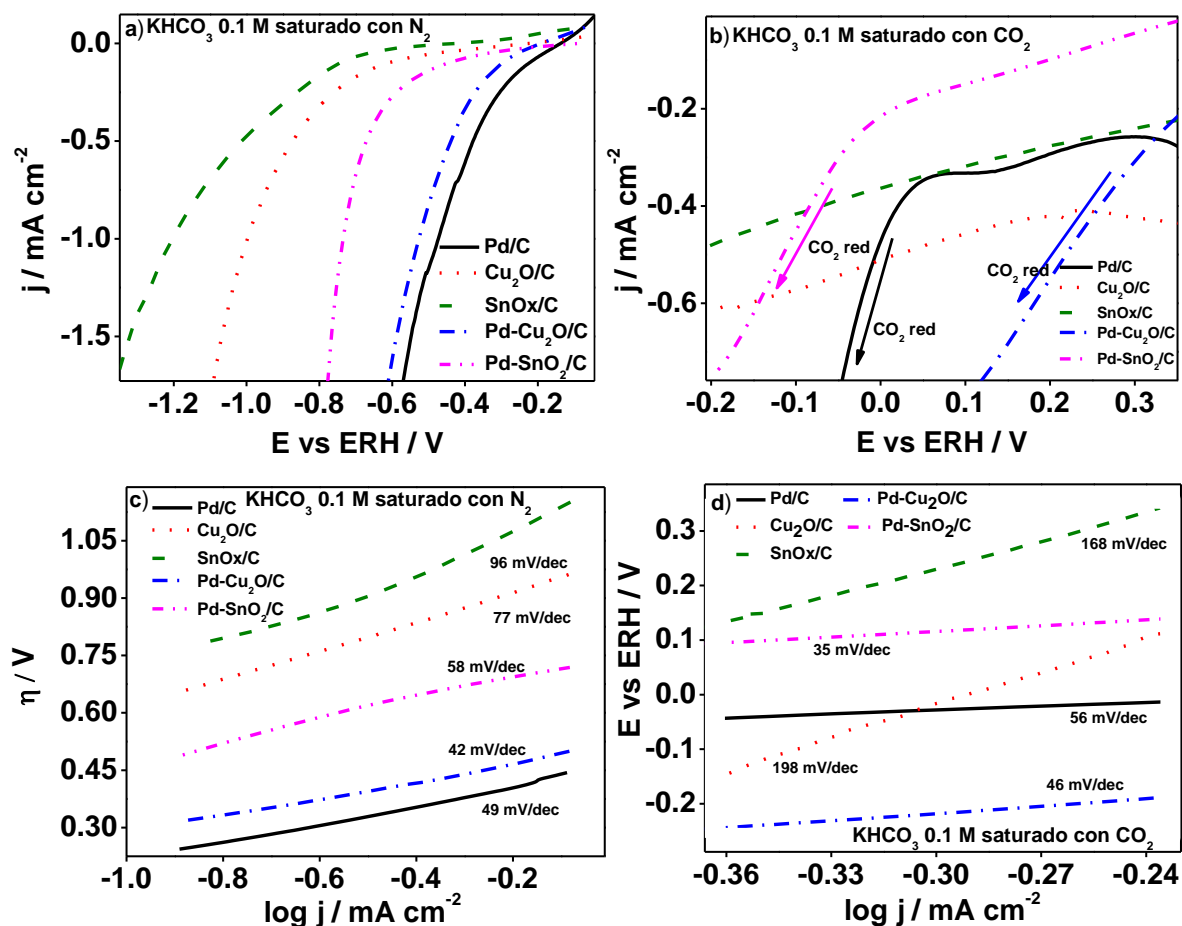


Figura 29.- (a-b) Voltamogramas lineal y gráficos de Tafel (c-d) de los electrocatalizadores en una solución de KHCO_3 0.1 M saturada con N_2 y CO_2 a una velocidad de barrido de 20 mV/s.

3.2.3 Pruebas de estabilidad y perspectiva de la reacción de reducción

Las pruebas de cronoamperometría ayudan en la determinación de la estabilidad catalítica de acuerdo al registro de la corriente faradaica generada empleando el potencial impuesto en las pruebas de voltametría cíclica (sección 3.2.2, líneas punteadas de color rojo). Las mediciones fueron realizadas utilizando una solución KHCO_3 0.1 M saturada con CO_2 . La respuesta de la estabilidad, fue una recopilación de datos por 10 horas. Recapitulando, se sabe que los potenciales de reducción de

CO₂ se encuentran termodinámicamente en competencia con la pareja redox H⁺/H₂. De esta manera, el registro de la corriente faradaica durante la polarización catódica en los electrolitos saturados con CO₂, es una respuesta de la reducción de esta molécula y de la evolución de hidrogeno. La **Figura 30a**, corresponde a las curvas de tiempo vs densidad de corriente, en la cual se aprecia que durante las 10 h de evaluación los valores de densidad de corriente permanecen constantes. Esto indica una gran estabilidad durante la reacción de reducción bajo estas condiciones. Como se ha mencionado con anterioridad, una alta actividad hacia la RRCO₂ es indicativo de una directa inhibición en el proceso de evolución de H₂. Estos resultados demostraron que las densidades de corriente más bajas fueron las obtenidas por los electrocatalizadores de base paladio (Pd/C, Pd-Cu₂O/C y Pd-SnO₂/C), confirmando que la selectividad de estos materiales es preferente hacia la reducción de CO₂ y no hacia la evolución de H₂ la cual se llevaría a potenciales aún más catódicos. Por otra parte, los electrocatalizadores Cu₂O/C y SnO_x/C presentaron valores de densidad de corriente altos, lo cual sugiere que aun cuando se tiene una saturación de CO₂ en la solución estos materiales prefieren la ruta de evolución de H₂ por encima de la RRCO₂. Contrario a los materiales base Pd, la señal de corriente en los dos electrocatalizadores con metales no preciosos presentan una señal no estable. Esto debido a la formación de burbujas de H₂ generadas en la superficie del electrodo de trabajo, lo cual complica un contacto adecuado de la interface electrodo-electrolito. En la **Figura 30b**, se hace la comparación de los gráficos de densidad de carga vs tiempo de los cinco electrocatalizadores bajo la condición de saturación con CO₂. En este gráfico, se hace evidente como los electrocatalizadores con metales no preciosos (Cu₂O/C y

SnO_x/C) presentan un incremento en la densidad de carga, sugiriendo así su fuerte contribución hacia la REH a potenciales más negativos. En cuanto a los electrocatalizadores con base Pd, muestran una ligera variación de pendiente como resultado de la inhibición de la generación de H₂ por la adsorción y la reducción electroquímica de CO₂ en la superficie del electrocatalizador.

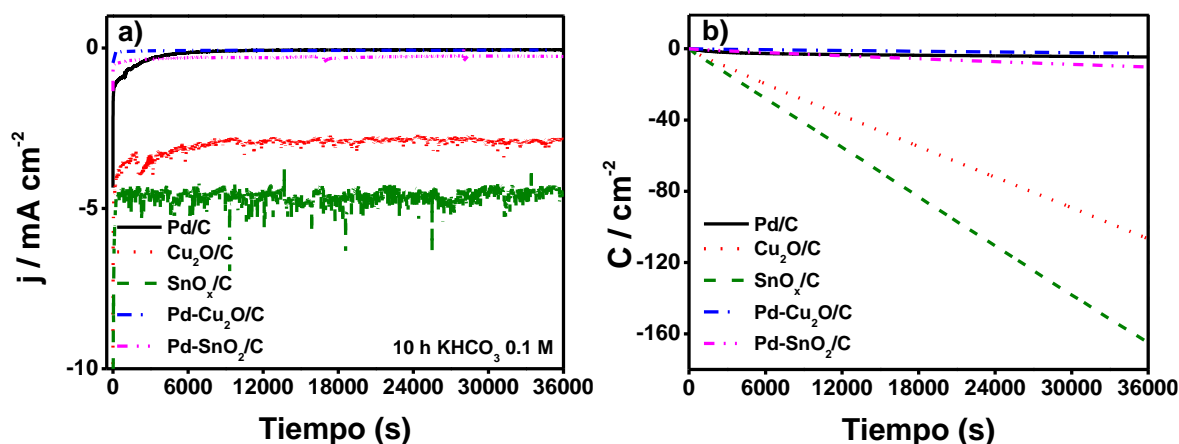


Figura 30.- a) Estabilidad electroquímica y b) densidad de carga durante la electroreducción de CO₂ y la evolución de hidrógeno a varios potenciales.

3.2.4 Espectroscopia de masas diferencial electroquímica (DEMS)

Los productos que se generaron durante la reacción de reducción de dióxido de carbono mediante una celda de tres electrodos, conteniendo los electrocatalizadores de interés dentro de una solución KHCO₃ 0.1 M saturada con CO₂ y acoplada al DEMS monitoreados empleando directamente la relación masa-carga de las especies seleccionadas (H₂ (m/z=2), CH₄ (m/z=16), CO (m/z =28) y HCOOH (m/z=29)). La señal m/z fue registrada durante la imposición de potencial catódico mediante la técnica de voltametría cíclica a una velocidad de barrido de potencial de 2 mV/s. En la **Figura 31a-e**, se grafica el potencial aplicado vs. la corriente faradaica, la corriente iónica para los electrocatalizadores de Pd/C,

$\text{Cu}_2\text{O}/\text{C}$, SnO_x/C , $\text{Pd}-\text{Cu}_2\text{O}/\text{C}$ y $\text{Pd}-\text{SnO}_2/\text{C}$. En primera estancia se observa como a excepción del SnO_x/C (**Figura 31d**), todos los materiales presentan una ligera señal para CO ($m/z=28$). Para SnO_x/C solo se pudo registrar la señal correspondiente a H_2 ($m/z=2$) a un potencial más negativo que -1.0 V , lo cual es indicativo de que este sistema es selectivo hacia la evolución de hidrógeno. Adicionalmente, los materiales bimetalicos (**Figura 31b y 31e**), presentaron señales de masa relacionadas a la producción de metano ($m/z=16$) y ácido fórmico ($m/z=29$). Sin embargo, la magnitud de la señal del metano fue más marcada a en electrocatalizador bimetalico de $\text{Pd}-\text{Cu}_2\text{O}/\text{C}$, esto se demuestra en el análisis de los perfiles de corriente faradaica contra corriente iónica los cuales se muestran en la **Figura 32**. En esta imagen, es evidente que la evolución de las especies durante la polarización depende en gran medida del material que se esté empleando. El electrocatalizador de SnO_x/C , presentó únicamente producción de hidrógeno (**Figura 32e**), mientras que su contraparte libre de paladio $\text{Cu}_2\text{O}/\text{C}$ (**Figura 32c**) registro principalmente la producción de CO, seguida por una mínima cantidad de hidrógeno. Estos resultados dejan en claro como los materiales libres de Pd son menos activos para la reducción de CO_2 , aún en comparación con el material monometalico Pd/C (**Figura 32a**). En este contexto, la modificación del Pd con Cu_2O resultó en una mejor actividad catalítica hacia la reducción de especies como metano, provocando una menor corriente de evolución de hidrógeno (**Figura 33b**). Además, es de gran importancia resaltar el orden de magnitud de la corriente relacionada con la señal de CO ($m/z=28$) debido a que esta es de un orden mayor que la señal correspondiente al metano ($m/z=16$) y dos órdenes de magnitud mayor con respecto a la de HCOOH ($m/z=29$) e hidrógeno ($m/z=2$). Lo cual sugiere que la generación de CO y las propiedades intrínsecas del

catalizador modulan la selectividad y la conversión en la reacción de reducción de CO_2 . De acuerdo a los resultados obtenidos por DEMS, en las ecuaciones (1-4), se describen los posibles mecanismos de los productos generados en la reacción de reducción electroquímica de CO_2 y generación de hidrógeno. Los productos que se generan durante la polarización son congruentes con reportes anteriores en los cuales se ha trabajado en medios neutros o alcalinos [78, 79].

- $\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ (1)
- $\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$ (2)
- $\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (3)
- $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ (4)

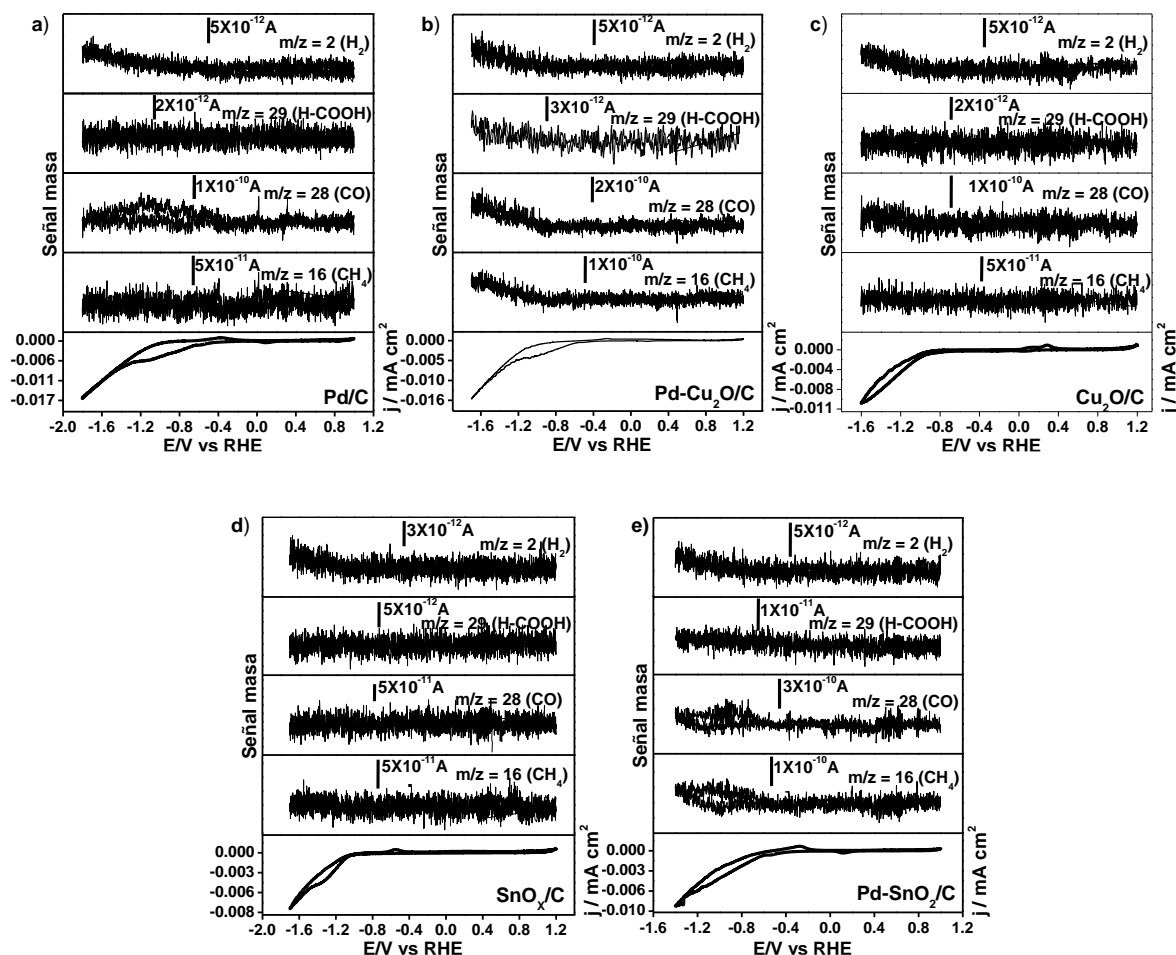


Figura 31.- Gráficos de corriente contra potencial obtenidas de la voltametría cíclica y corriente iónica (señal masa (m/z) obtenidas por DEMS) de los materiales estudiados. Empleando una velocidad de barrido de 2 mV/s.

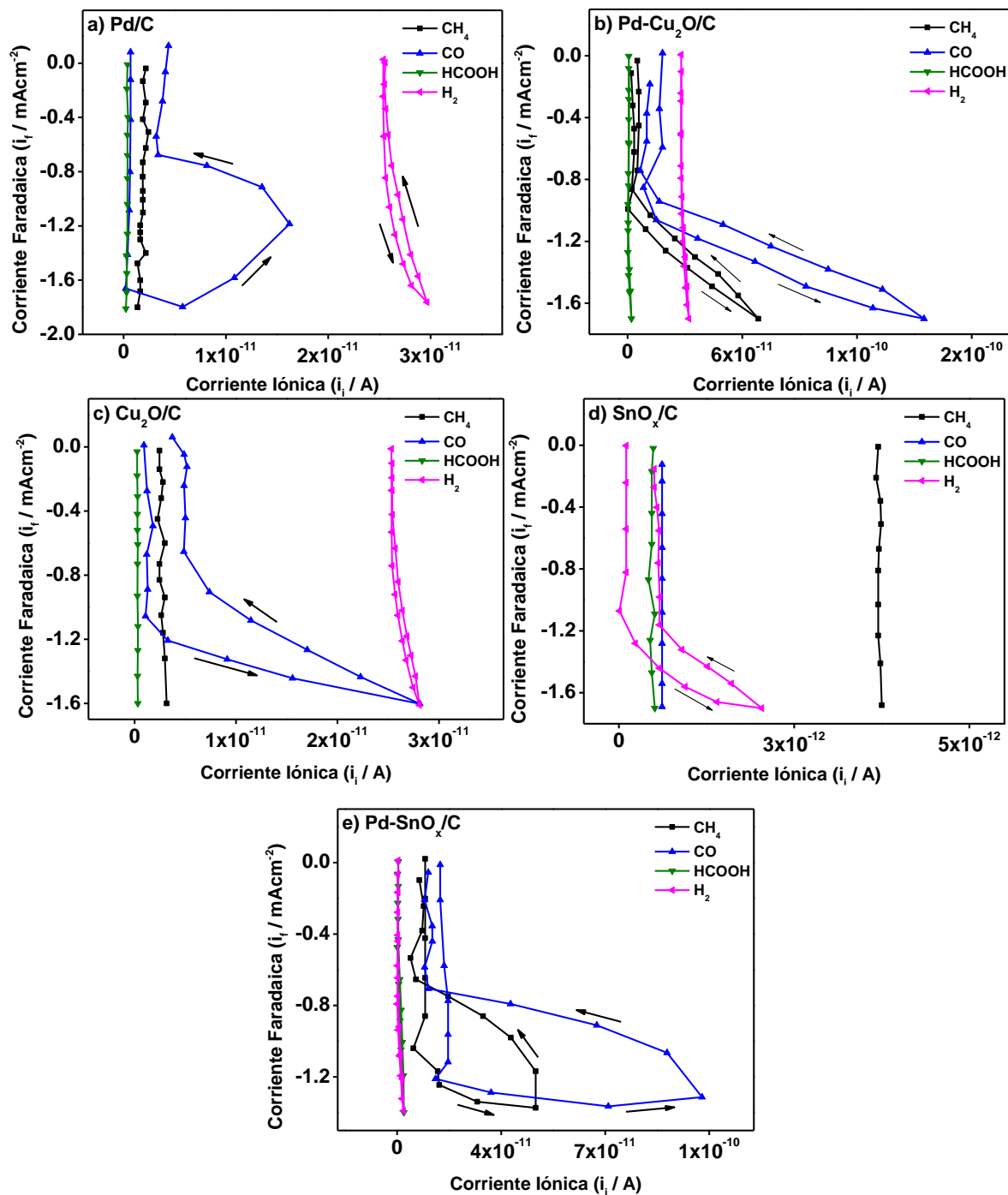


Figura 32.- Gráficos corriente Faradaica contra corriente iónica con especies generadas durante la reacción de electroreducción de CO₂. Obtenidos de la Figura 31.

Por otra parte, la magnitud de la corriente iónica correspondiente a la evolución de hidrógeno obtenida de cada uno de los electrocatalizadores presenta la tendencia $\text{Pd-SnO}_x/\text{C} > \text{CuO}_2/\text{C} > \text{Pd/C} > \text{Pd-Cu}_2\text{O/C} > \text{SnO}_x/\text{C}$ (**Figura 33**) A partir de estas mediciones, se evidencia que la presencia de estaño en el electrocatalizador $\text{Pd-SnO}_x/\text{C}$ promueve una mejora en la actividad catalítica durante la reducción de CO_2 y la evolución de hidrógeno. Por otro lado, se observó como el material $\text{Pd-Cu}_2\text{O/C}$ presentó un mejor rendimiento en la producción de CH_4 , lo cual se asocia a la presencia del cobre en el electrocatalizador matriz.

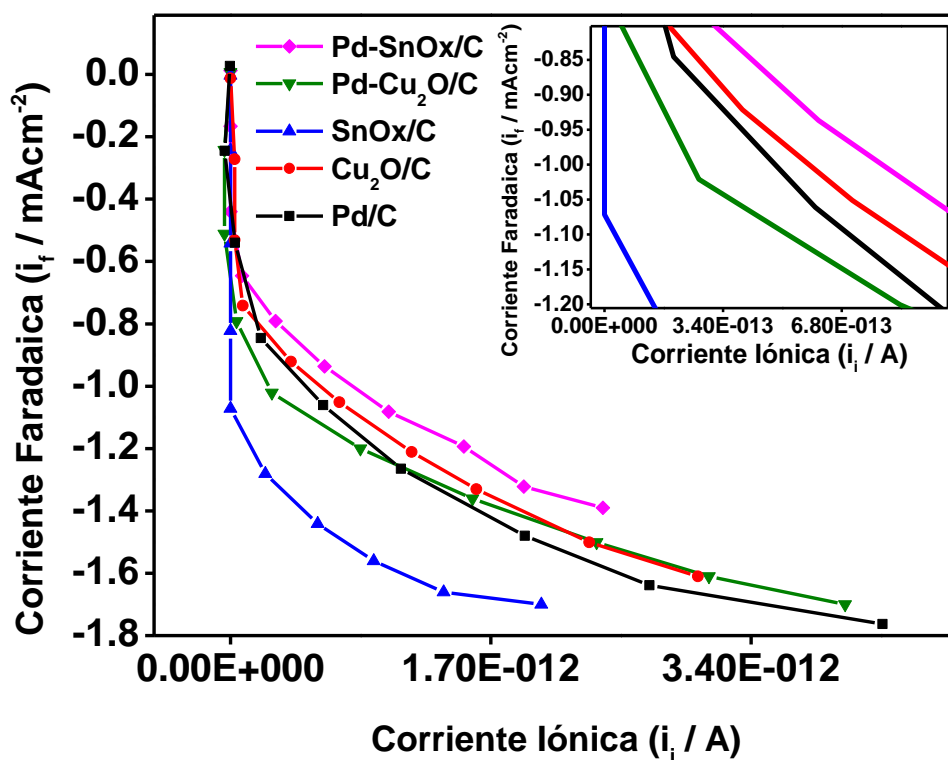


Figura 33.- Corriente Faradaica para la reacción de evolución de hidrógeno y los perfiles correspondientes de corriente iónica obtenidos. El recuadro muestra la variación de la HER en un intervalo de -0.8 a -1.2 V/RHE. Solo se presenta el barrido de reducción.

En la **Figura 34**, se esquematiza el porcentaje de generación de productos de reducción de CO_2 mediante DEMS para cada material. También se puede observar la selectividad que tiene cada material, además, de la conversión calculada de acuerdo a los resultados obtenidos en la **Figura 32**. Gracias a este esquema, se pudo determinar claramente que el catalizador $\text{Pd-Cu}_2\text{O/C}$ obtuvo la mayor producción de metano; mientras que en el catalizador modificado de $\text{Pd-SnO}_2/\text{C}$ se presentó una mayor formación hacia la producción de ácido fórmico. De este modo, la técnica de DEMS permite determinar la selectividad del proceso redox interfacial hacia la producción de combustibles en estado gaseoso o líquido.

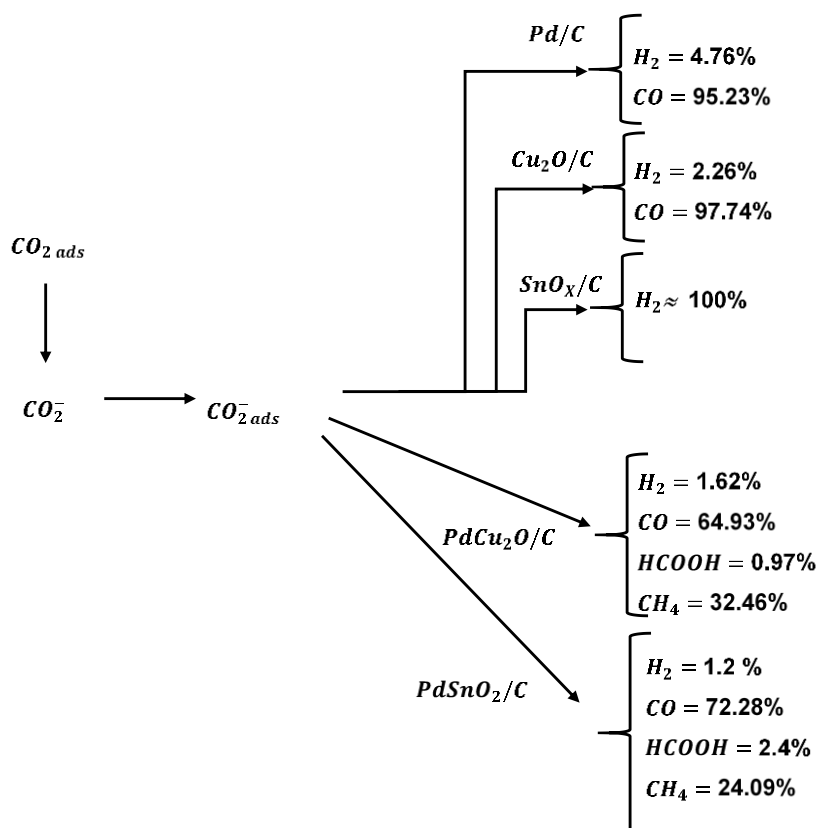


Figura 34.- Mecanismo de reacción y selectividad de los materiales electrocatalizadores hacia la reacción de reducción de CO_2

3.3.- Caracterización fisicoquímica, óptica y morfológica de los materiales fotocatalizadores.

3.3.1.- Difracción de rayos X de los fotocatalizadores.

En la **Figura 35**, se representa la caracterización realizada por DRX de los materiales fotocatalizadores BiOX (X = Cl, Br, I). En esta figura se puede observar cómo las muestras de BiOCl y BiOBr, presentan picos de difracción correspondientes a sus respectivas fases puras, sin observar la presencia de alguna otra fase cristalina. Estos materiales exhiben reflexiones correspondientes a la fase tetragonal del BiOCl y BiOBr (*P4/nmm* (129) 01-082-0485 y *P4/nmm* (129) JCPD 01-078-0348, respectivamente). En cuanto a la muestra BiOI, se aprecian dos fases, determinando que la fase mayoritaria es la tetragonal del BiOI (*P4/nmm* (129) JCPD 00-010-0445) y trazas de bismuto metálico Bi⁰ (JCPD (01-071-4642).

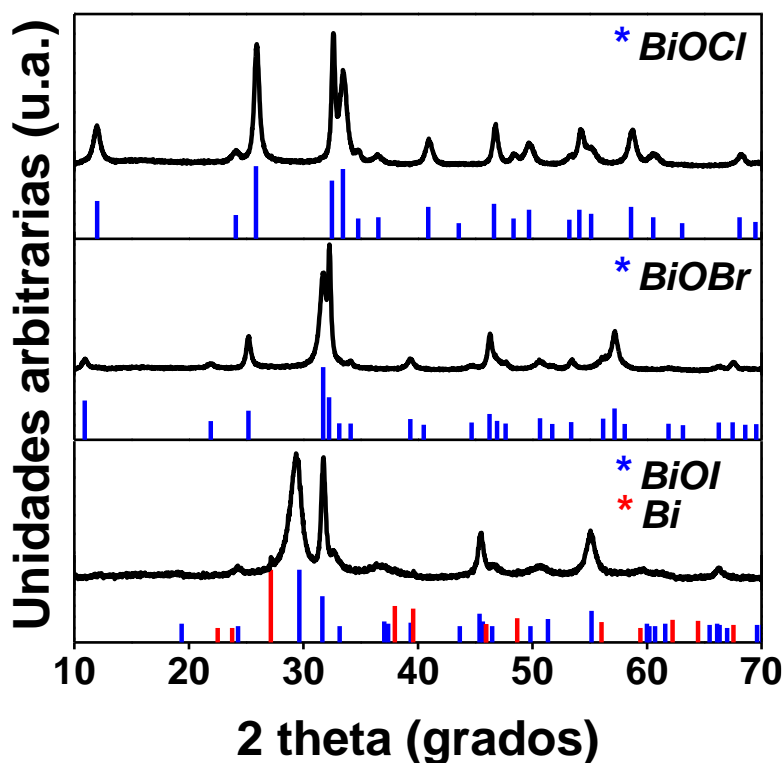


Figura 35.- Difracción de rayos X, de los fotocatalizadores: BiOCl, BiOBr y BiOI.

3.3.2.- Caracterización óptica y morfológica de los fotocatalizadores

Los análisis por UV-Vis con reflectancia difusa (**Figura 36**) mostraron que el material que presentaría teóricamente la mejor actividad bajo luz visible es el BiOI con una energía de banda prohibida de 1.9 eV, seguida del fotocatalizador BiOBr con un valor de 2.8 eV y por último la muestra BiOCl con banda prohibida de 3.4 eV.

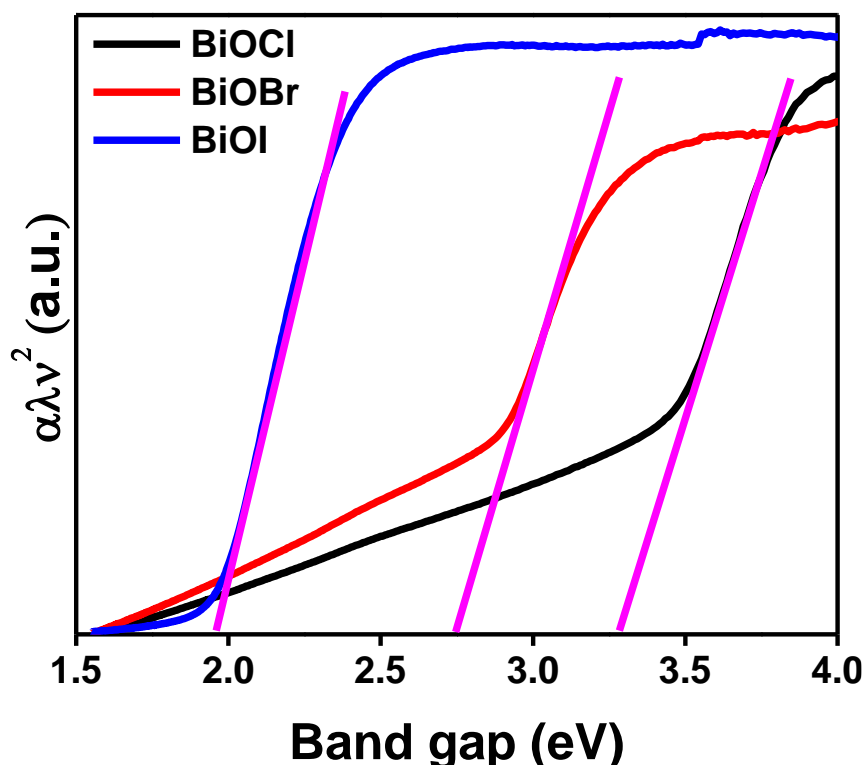


Figura 36.- Gráficos de UV-Vis con reflectancia difusa de los fotocatalizadores

Los 3 materiales semiconductores presentan morfología esférica de dimensiones micrométricas, observando la morfología más definida para la muestra BiOI > BiOCl > BiOBr (**Figura 37**). El tamaño de partícula de estos materiales se encuentra por debajo de las 10 micras, siendo el material BiOCl el que presenta el menor tamaño promedio de partícula (3 μm), mientras que el BiOI se encuentra alrededor de los 5 μm. Por ultimo y mostrando el mayor tamaño de partícula el material de BiOBr, el

cual presenta un diámetro promedio de 8 μm ; estos valores se obtuvieron de un promedio de 60 partículas de cada uno de los materiales. El material de BiOBr, además, de presentar un tamaño de partícula mayor, también presentó una mayor cantidad de hojuelas que se encuentran impregnando las partículas de mayor tamaño.

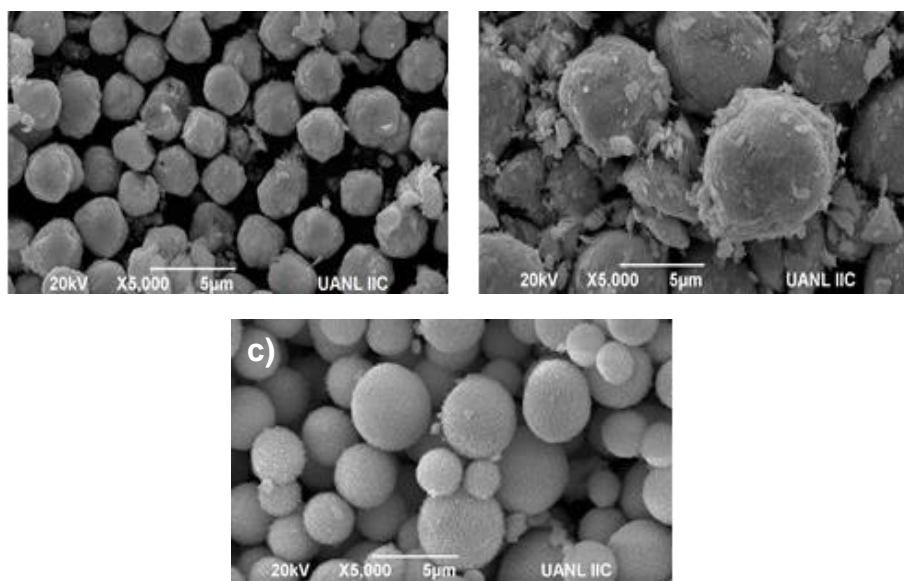


Figura 37.- Micrografías electrónicas de barrido de los fotocatalizadores: a) BiOCl, b) BiOBr y c) BiOI.

3.4.- Caracterización electroquímica de los fotocatalizadores.

3.4.1.- Potencial de Circuito Abierto (OCP).

Para la prueba de OCP alternando condiciones de oscuridad – iluminación, se realizó una prueba de 300 segundos, empleando 60 segundos primeramente en la oscuridad, después se utilizaron 120 segundos con una irradiación de luz visible y por último 120 segundos de nuevo en la oscuridad. Con esta prueba se puede observar el tipo de material semiconductor que se obtuvo en función de la cantidad de portadores de carga fotogenerados, es decir, si es tipo n (mayor número de

electrones) o si es tipo p (mayor número de huecos). Los materiales que se irradiaron en esta prueba presentaron un comportamiento tipo p, ya que el potencial obtenido fue positivo, esto es debido a que se contaba con una mayor cantidad de huecos (h^+), acumulados antes de ser irradiados por un haz de luz. En cuanto a esta familia de materiales se ha demostrado que presentan una gran cantidad de cargas acumuladas. Sin embargo, estas cargas son tanto positivas (h^+) como negativas (e^-), provocando en el material una competencia de la velocidad con la cual se separarán las cargas. Al no contar con un parámetro para medir esta velocidad, en la **Figura 38**, se observa como los materiales al ser irradiados con luz UV-Vis, el potencial tiende a valores negativos, lo cual es indicativo de un material tipo n. Sin embargo, en el transcurso de la prueba, estos valores adquieren signo positivo (h^+), indicando que se cuenta con una mayor cantidad de cargas positivas indicando que el material es tipo p. Además, se puede mencionar que cuando se irradia con luz UV-Vis las cargas negativas presentan una mayor velocidad de transferencia de carga al viajar a la superficie del material. En este punto pueden suceder dos fenómenos, uno el de recombinación de cargas y el segundo; al contar con una menor cantidad de estas cargas, la señal se ve suprimida por una acumulación mayor de cargas positivas (h^+) o huecos. Este último fenómeno ocurrió en los tres materiales, de los cuales la mayor actividad se presentó en los materiales BiOCl y BiOI. Esto sería indicativo teóricamente que estos dos materiales presentarían una mayor actividad en procesos fotoinducidos.

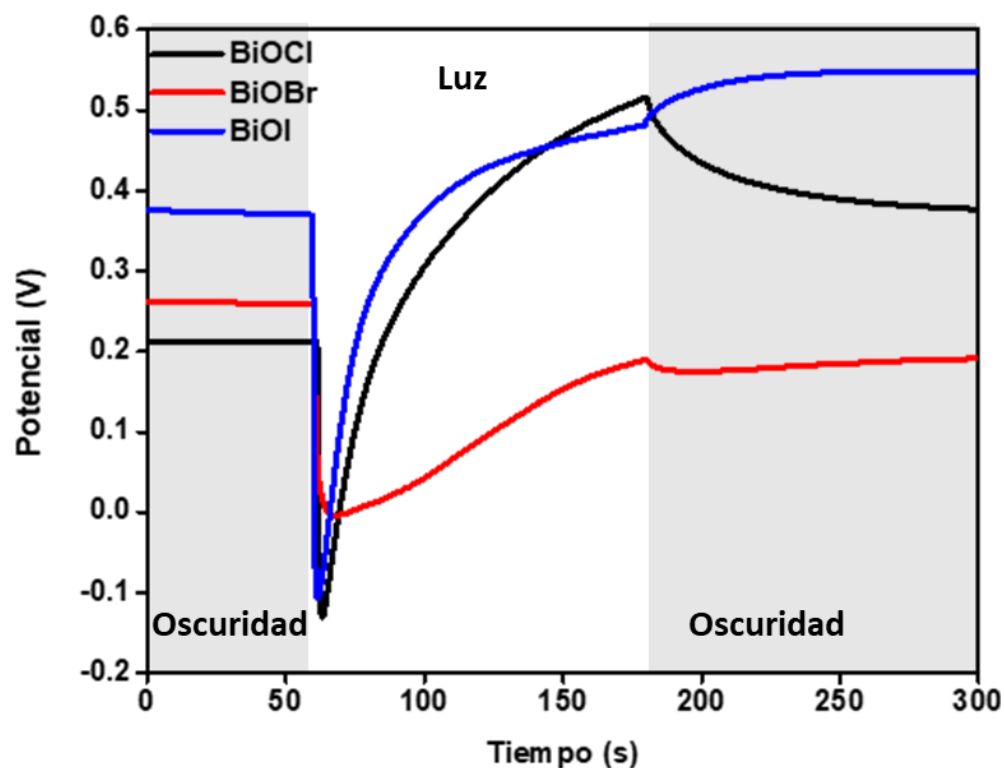


Figura 38.- Potencial de circuito abierto de los fotocatalizadores: BiOCl, BiOBr y BiOI.

3.4.2.- Cronoamperometría.

Con esta técnica se obtienen gráficos de corriente (A) vs tiempo (s); mediante estas curvas es posible determinar cuáles materiales son más fotoactivos bajo irradiación de luz UV-visible. Como se puede observar en la **Figura 39**, los materiales BiOCl y BiOBr exhiben un comportamiento similar al mostrado en la **Figura 38**, estos muestran una acumulación de aportación de cargas positivas al irradiar el material. Sin embargo, esta es una contribución es pequeña ya que se observa como en unos cuantos segundos las cargas negativas (e^-) presentes en el material se hacen evidentes. Este comportamiento no se observó en el material BiOI, lo que sugiere un material con mayor estabilidad y cantidad de huecos adecuada para llevar a cabo procesos redox de oxidación. Este comportamiento puede sugerir que el material BiOI presentaría teóricamente la mejor actividad en los procesos fotoinducidos.

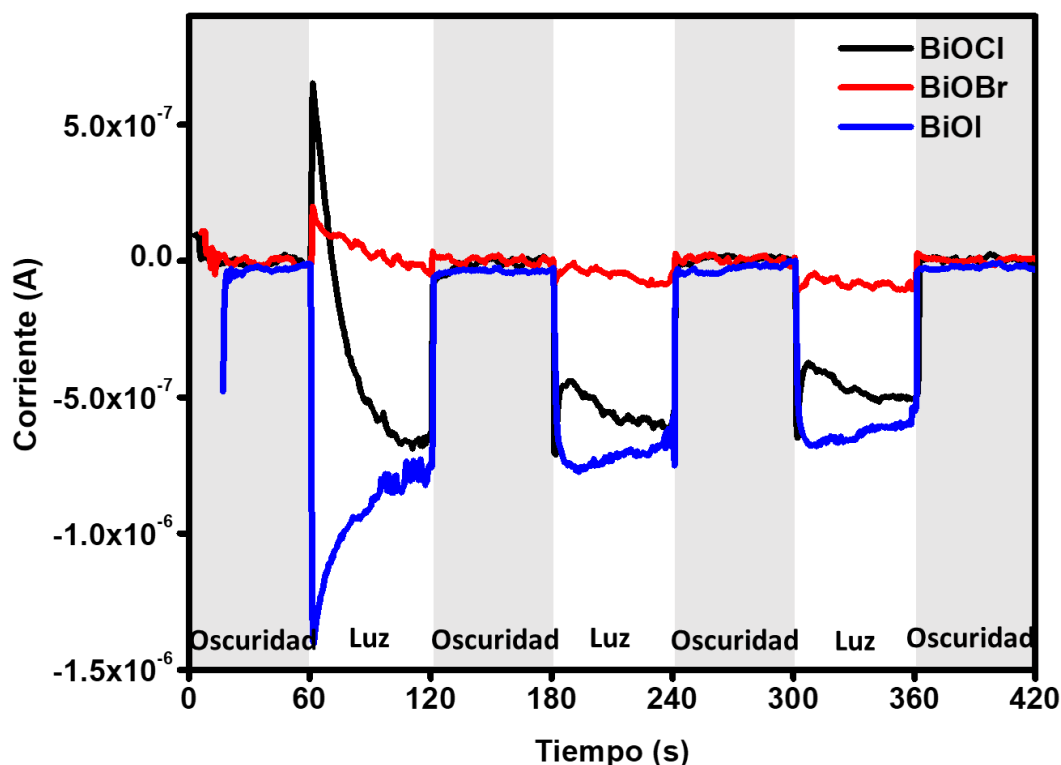


Figura 39.- Cronoamperometrías correspondientes a los fotocatalizadores: BiOCl, BiOBr y BiOI.

3.4.3.- Espectroscopia de impedancia Electroquímica (EIS).

Los datos de esta prueba nos indican cuál de los materiales analizados tienen una menor resistencia a la transferencia de electrones. Haciendo un análisis de la **Figura 39** en conjunto con la **Figura 40**, se determina como los materiales BiOCl y BiOBr presentan la mayor resistencia a la transferencia de electrones. Esto puede deberse a la contribución de cargas negativas que se encuentran en la superficie del material, lo cual se traduciría en una menor eficiencia. Esto se puede corroborar con el material BiOI, ya que si bien en la **Figura 38**, se observó una cantidad de cargas positivas en la superficie del material, en la **Figura 39**, ya no se presentó este fenómeno indicando así que las cargas acumuladas mayoritariamente son de

carácter positivo, provocando que la transferencia de cargas no se vea afectada por los electrones acumulados, en consecuencia, se obtendría una menor resistencia a la transferencia de carga (**Figura 40**).

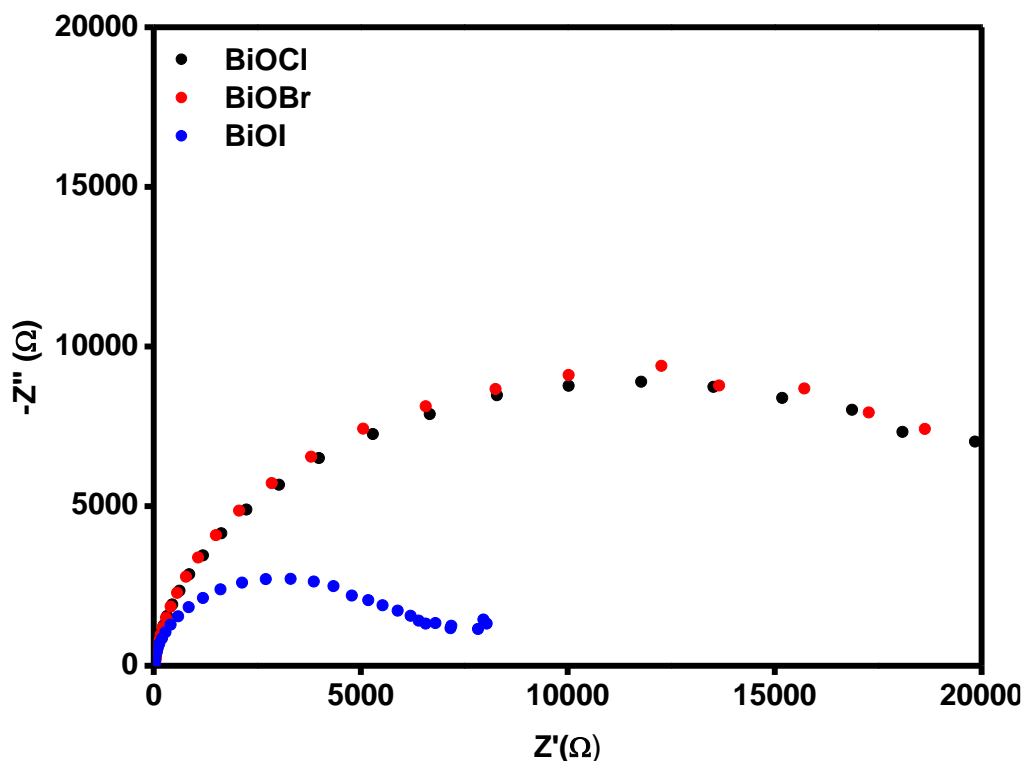


Figura 40.- Espectroscopía de Impedancia Electroquímica de los fotocatalizadores: BiOCl, BiOBr y BiOI.

En la **Figura 41**, se muestran los gráficos de Bode módulo (gráfico negro) y Bode fase-ángulo (grafico azul). El gráfico Bode magnitud muestra que a frecuencias mayores a los 50 Hz, se presentan procesos pseudo-capacitivos (no hay transferencia de cargas). Alrededor de 50 Hz comienza el cambio de pendiente lo cual indicaría que están ocurriendo los procesos de resistencia a la transferencia de carga. Esto se corrobora con la **Figura 40**, en la cual se observa cómo después de esta frecuencia de 50 Hz comienza a formarse el semicírculo característico de este

análisis debido a los procesos de transferencia de carga. Regresando al gráfico de Bode módulo, el BiOI muestra el cambio de pendiente más rápidamente que los materiales BiOCl y BiOBr dando a entender de nuevo que este material sería el más efectivo en reacciones de fotoactivación por transferencia de carga. La gráfica Bode fase-ángulo muestra que, en el punto más alto de la campana, se tiene el mayor grado de resistencia a la transferencia de carga. Se observa claramente como el BiOI, muestra un pico máximo de resistencia a frecuencias mayores en comparación al BiOCl y BiOBr, lo cual indica una mayor facilidad para transferir carga.

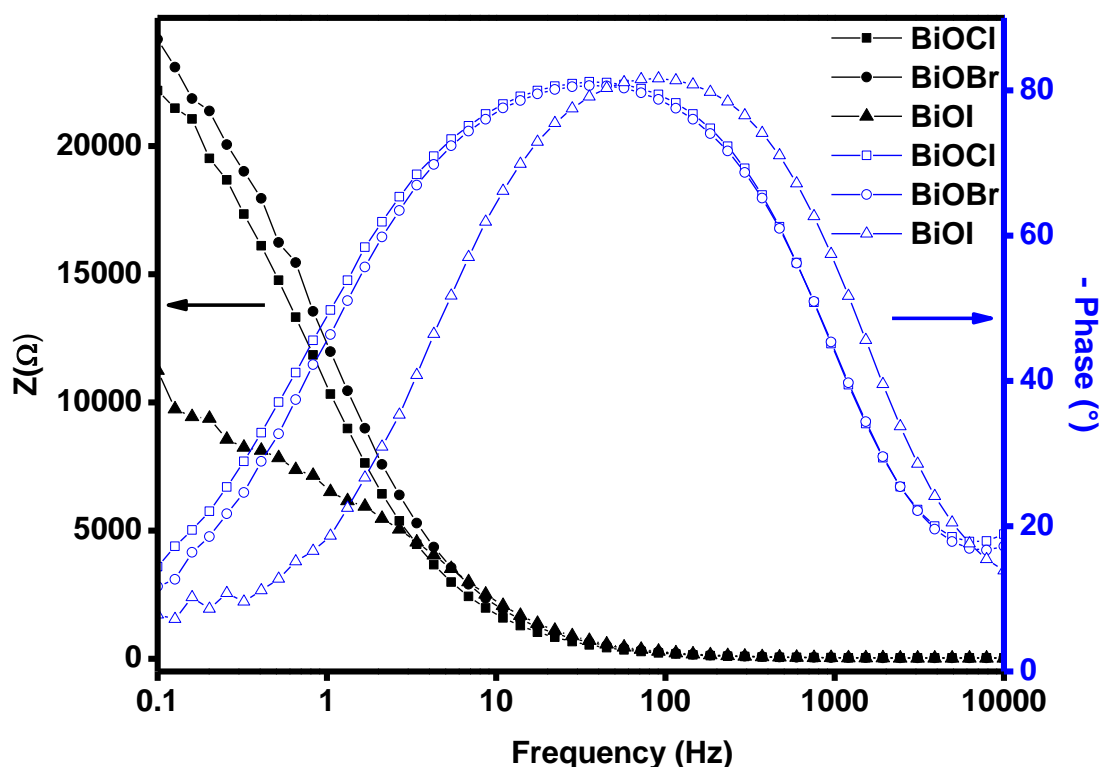


Figura 41.- Gráficos Bode módulo y bode fase-ángulo.

3.4.4.- Determinación electroquímica en la reducción de CO_2 de los fotocatalizadores.

Para asegurar que los materiales fotocatalizadores presentaban actividad hacia la reacción de electroreducción de CO_2 , estos se sometieron a un análisis de voltametría lineal (LSV) (**Figura 42**), la cual se analizó a una velocidad de barrido de 5 mV/s en una solución de Na_2SO_4 0.5 M, en presencia y en ausencia de CO_2 . Los resultados obtenidos por este análisis demostraron que el BiOI fue el fotocatalizador más activo hacia la reducción de CO_2 . Esto es evidente, ya que comparando el gráfico de saturación con N_2 y las condiciones de saturación con CO_2 , la densidad de corriente es significativamente mayor cuando el CO_2 está presente en la solución. Los materiales de BiOCl y BiOBr, no mostraron actividad significativa en la reacción de reducción de CO_2 .

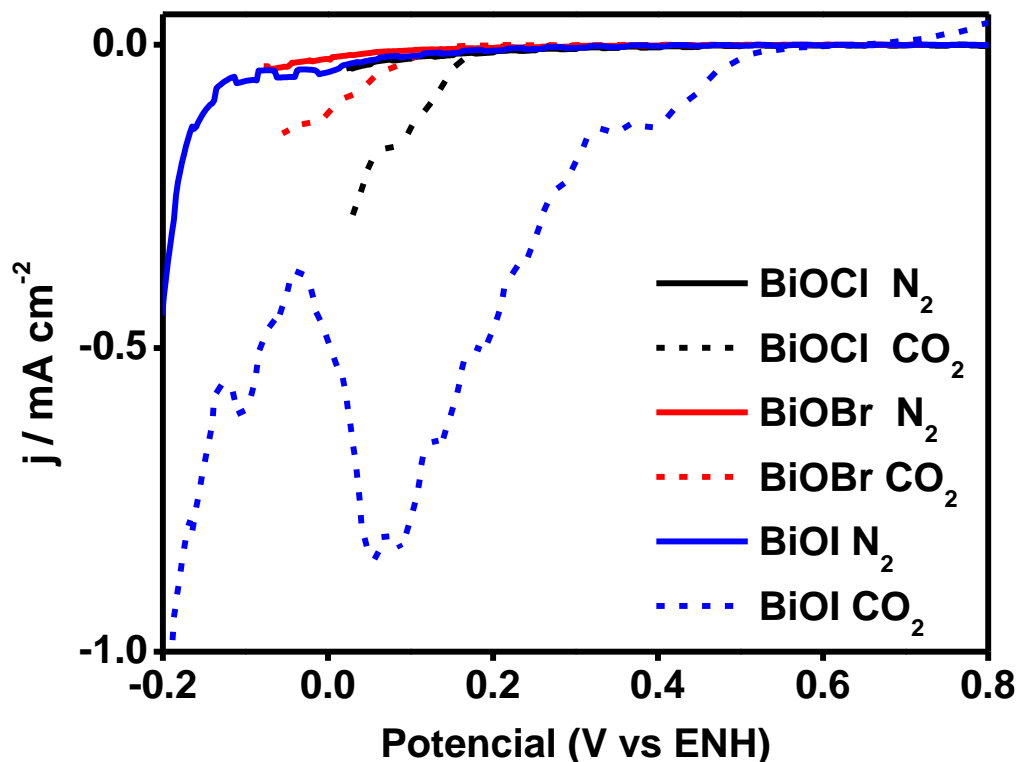


Figura 42.- Voltametría lineal en la reducción de CO_2 de los materiales fotocatalizadores.

Con los resultados anteriores, se hace evidente que tanto los electrocatalizadores como los fotocatalizadores muestran una actividad hacia la reacción de electroreducción de CO_2 , por lo que en el siguiente apartado se describirán los resultados asociados a los materiales híbridos fotoelectrocatalizadores.

3.5.- Caracterización por DRX de los fotoelectrocatalizadores.

3.5.1 Difracción de Rayos X (DRX)

En la **Figura 43**, se muestra la caracterización por difracción de rayos X de los fotoelectrocatalizadores Pd-BiOCl/C, Pd-BiOBr/C y Pd-BiOI/C, en estos gráficos se aprecian picos anchos y no muy definidos, los tres materiales exhiben reflexiones correspondientes a la fase tetragonal. Es posible observar la reflexión principal de la fase cúbica de paladio metálico, alrededor de un ángulo de difracción $2\theta = 40^\circ$. Para el composito Pd-BiOBr/C, se observan los picos característicos de la fase tetragonal del BiOBr. En cuanto a la presencia del Pd metálico, se observó que la reflexión principal de este se traslapa con uno de los picos del BiOBr. Sin embargo, este pico se observa de forma distorsionada y presenta un ligero desplazamiento hacia ángulo mayores, lo cual puede indicar la presencia del paladio en el material. El Pd-BiOI/C presenta reflexiones de la fase tetragonal del fotocatalizador BiOI, este composito exhibe las reflexiones más anchas. La señal de carbono amorfo utilizado como soporte de todos estos materiales es más evidente en el patrón de difracción del Pd-BiOI/C ($2\theta = 25^\circ$).

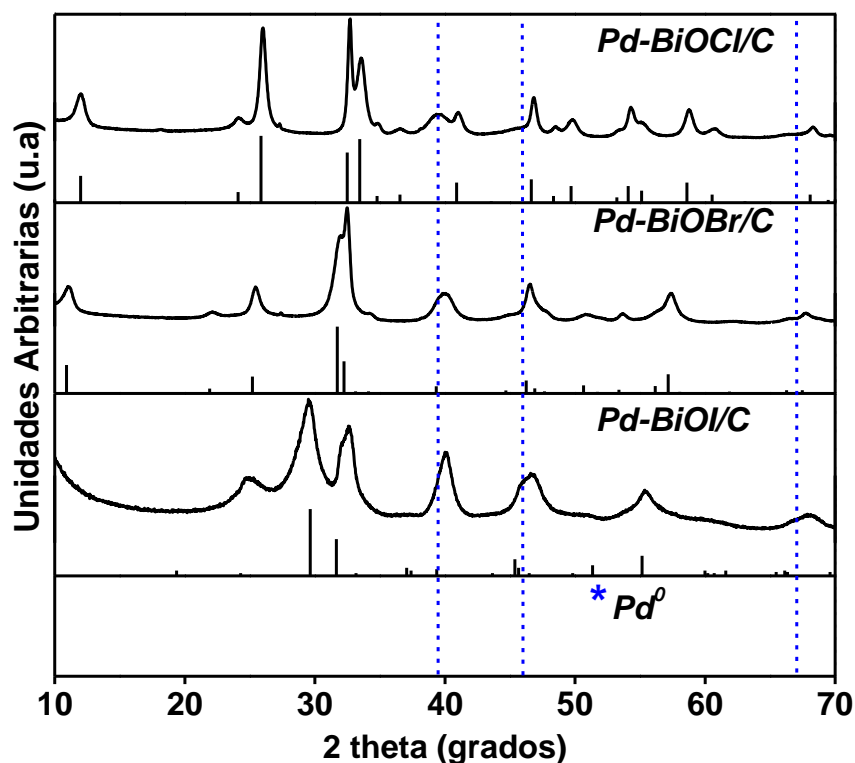


Figura 43.- DRX correspondientes a los fotoelectrocatalizadores base paladio.

En la **Figura 44**, se presentan los difractogramas correspondientes a los fotoelectrocatalizadores de $\text{Cu}_2\text{O-BiOX/C}$. En ellos se aprecia como los picos correspondientes a las fases de BiOX, no son tan definidos y presentan un ancho de pico mayor en comparación con los picos de óxido de cobre las cuales son más definidas y angostas. El difractograma obtenido del material $\text{Cu}_2\text{O-BiOCl/C}$, presenta las reflexiones correspondientes a la fase tetragonal del BiOCl, la fase cúbica de óxido de cobre (I) (Cu_2O) y por último trazas de la fase cúbica de cobre metálico (Cu^0). En cuanto al material $\text{Cu}_2\text{O-BiOBr/C}$, se observó un difractograma similar al fotoelectrocatalizador de BiOCl, en el cual las reflexiones correspondientes al fotocatalizador muestran un ancho mayor que las de Cu_2O . Por último, el patrón de DRX correspondiente al material $\text{Cu}_2\text{O-BiOI/C}$, muestra un comportamiento similar que los materiales anteriormente mencionados. En donde claramente se

aprecia como las reflexiones correspondientes a la parte fotocatalizadora del composito, presenta picos anchos. Esta medición por DRX hace evidente la formación del composito basado en óxidos de metales de transición y los materiales fotocatalizadores BiOX.

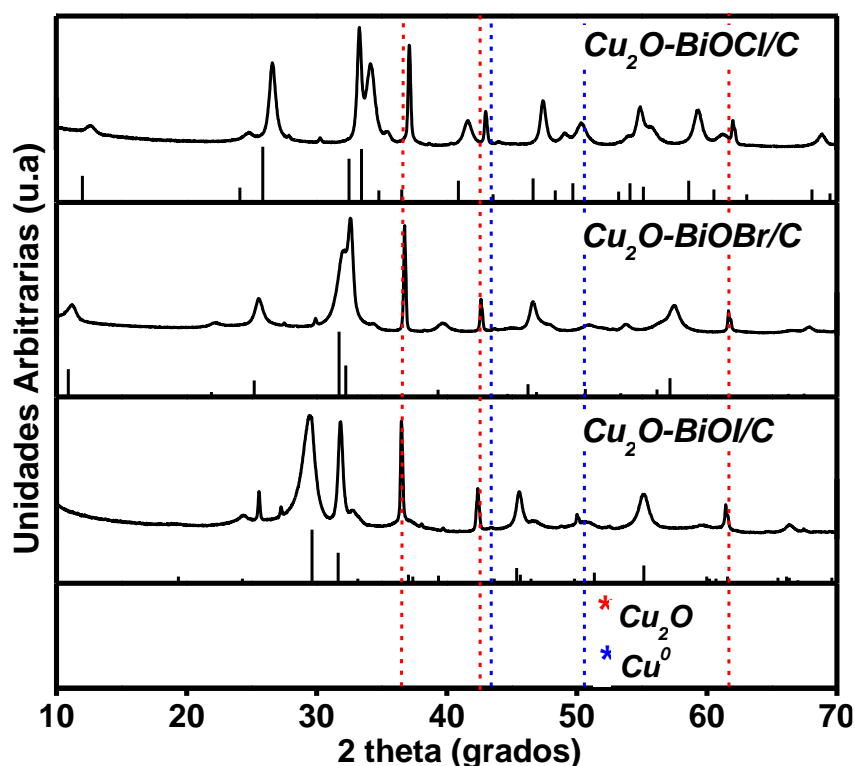
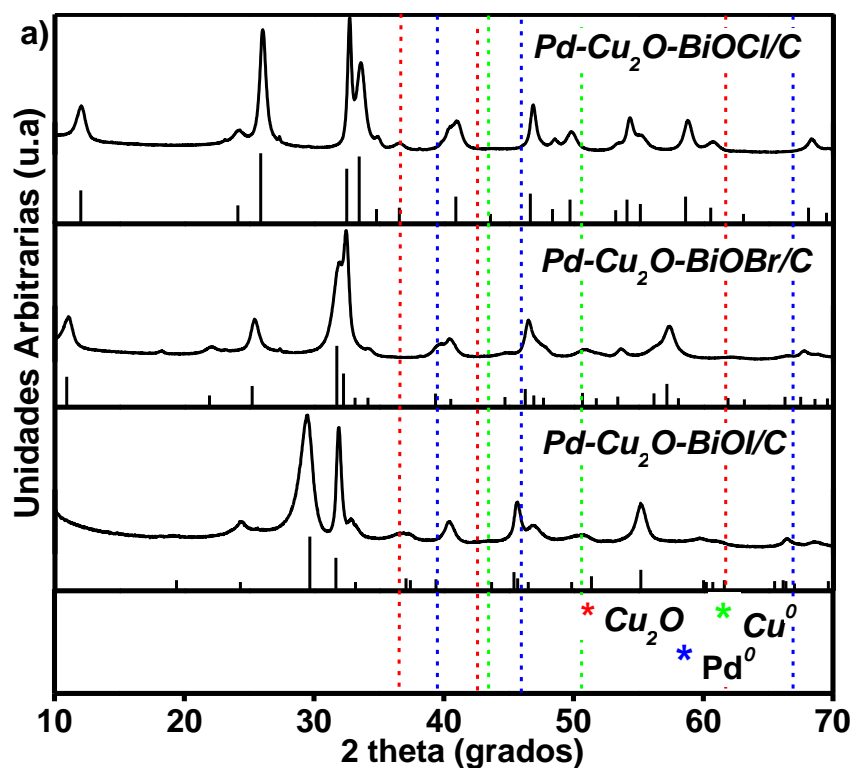


Figura 44.- DRX correspondientes a los fotoelectrocatalizadores base cobre.

En las **Figuras 45a** y **45b**, se muestran los resultados obtenidos por DRX de los compositos de Pd-Cu₂O-BiOX/C y Pd-SnO₂O-BiOX/C. En cada uno de ellos las reflexiones predominantes corresponden a las fases tetragonales de los oxihaluros de bismuto (BiOX). En cuanto a las reflexiones correspondientes a los materiales basados en cobre y paladio (**Figura 45a**), tomando en cuenta que estos se encuentran en una concentración alrededor del 5 %wt., su señal de difracción es casi imperceptible. En la **Figura 45b**, se aprecia que cada uno de los difractogramas

presenta las reflexiones correspondientes a la fase tetragonal de cada uno de los oxihaluros de bismuto. Mientras que las correspondientes al óxido de estaño (IV) y paladio metálico se observan en los difractogramas de los tres materiales fotoelectrocatalizadores.



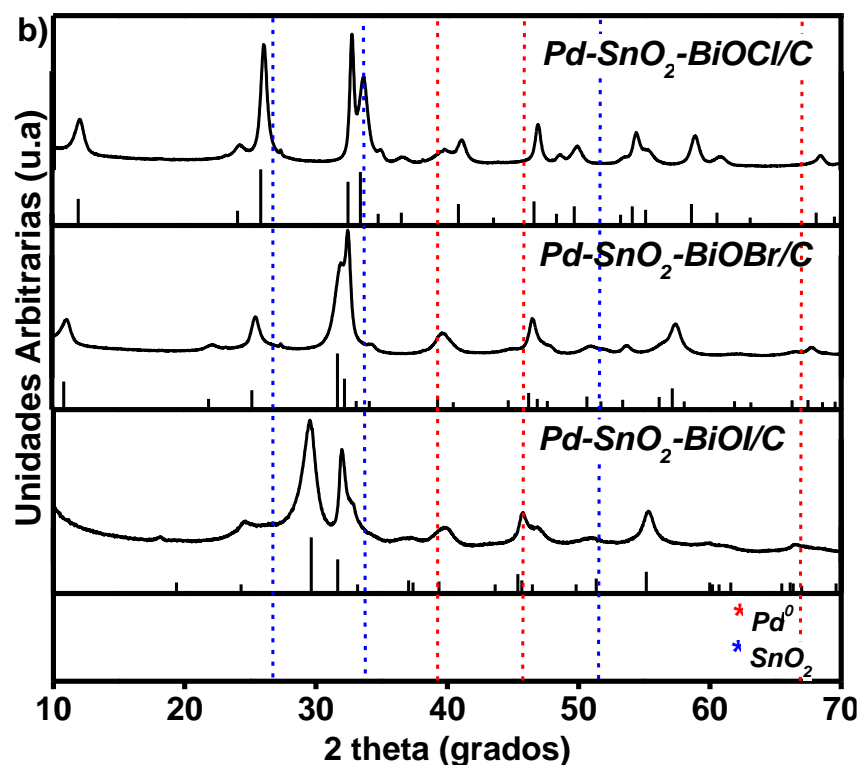


Figura 45.- DRX correspondientes a los Fotoelectrocatalizadores a) base paladio-cobre-BiOX y b) paladio-estaño-BiOX.

3.5.2 Caracterización electroquímica por voltametría cíclica (VC)

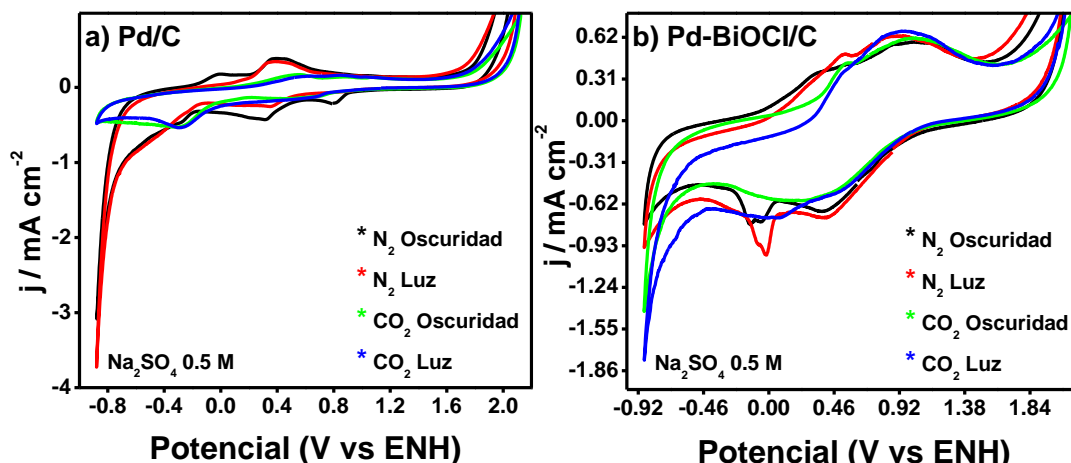
En esta sección se describirán los resultados obtenidos en la reacción de (foto)electroreducción de CO_2 , de los materiales electrocatalizadores y fotoelectrocatalizadores. En estas pruebas se empleó una celda convencional de tres electrodos, se utilizó como electrodo de referencia uno de Ag/AgCl 3.0 M de KCl , un contra electrodo de platino y un electrodo de trabajo de carbón vitreo de 3 mm de diámetro, al cual se le depositaron 3 μl de una tinta conteniendo al material activo (10 mg de material sintetizado y 1500 μl una de una solución de agua-Nafion®). Cada uno de las mediciones fueron realizadas en una solución electrolítica de Na_2SO_4 0.5 M. Los potenciales son reportados en escala del electrodo de

referencia de hidrógeno. Cada uno de los materiales fue analizado en cuatro condiciones experimentales: i) Solución saturada con N_2 en oscuridad, ii) Solución saturada con N_2 bajo irradiación UV-Vis, iii) Solución saturada con CO_2 en oscuridad y iv.- Solución saturada con CO_2 bajo irradiación UV-Vis.

3.5.2.1 Foelectrocatalizadores Pd-BiOX/C ($X = Cl, Br, I$)

En la **Figura 46**, se muestran los resultados obtenidos por voltametría cíclica de los materiales Pd/C, Pd-BiOCl/C, Pd-BiOBr/C y Pd-BiOI/C evaluados bajo las condiciones especificadas en la sección anterior 3.5.2. En la **Figura 46a**, se presentan los resultados obtenidos del material Pd/C, bajo saturación de N_2 y en oscuridad, se observa el pico característico de reducción del paladio alrededor de los 0.8 V. A potenciales más negativos se presenta la adsorción/absorción de hidrógeno en la superficie del material, mientras que los picos que se encuentran entre 0.0 y 0.4 V con corrientes de oxidación corresponden a la desorción de hidrógeno. Cuando la solución electrolítica es saturada con CO_2 se observa el pico de reducción de paladio metálico y se observa cómo antes de la adsorción/absorción de hidrógeno, se obtuvo un pico de reducción el cual está relacionado con la reducción de la molécula de CO_2 (-0.3 V) mientras que la reacción de evolución de hidrógeno se ve suprimida. En la **Figura 46b**, para el Pd-BiOCl/C, se observa un pico de reducción de óxido de paladio a paladio metálico alrededor de los 0.4 V. También se observa un pico de reducción correspondiente a la reducción de óxido de bismuto a bismuto en presencia de N_2 , mientras que en la condición de saturación con CO_2 estos picos se ven suprimidos. En cuanto al aumento de densidad de corriente que se observa en los voltamogramas en

saturación de CO_2 , ésta es asociada a la mayor actividad que tiene este material hacia la reducción de CO_2 . En la **Figura 46c**, correspondiente al material Pd-BiOBr/C no se observan cambios significativos en las cuatro condiciones experimentales. Sin embargo, se observa un ligero incremento en la densidad de corriente al tener saturación de CO_2 . Por último, para el material Pd-BiOI/C (**Figura 46d**) se observan picos de reducción tanto del paladio como del bismuto (potenciales entre 0.4 y 0.0 V, respectivamente), es evidente que en la zona de bajos potenciales la densidad de corriente incrementa al saturar la solución con CO_2 , y ésta incrementa aún más bajo saturación de CO_2 e irradiación UV-Vis, indicando una mayor conversión de la molécula CO_2 a otros compuestos. En la **Figura 47**, se hace una comparación de las densidades de corriente obtenidas a un potencial de -0.8 V en condición de saturación de CO_2 en el sistema y bajo irradiación UV-Vis, para cada uno de los materiales estudiados.



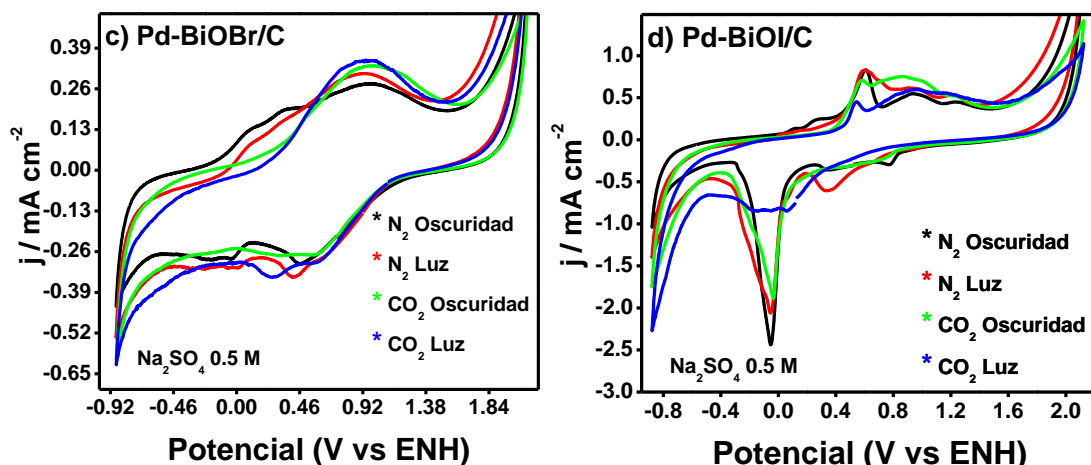


Figura 46.- Fotoelectroreducción de CO₂ de los materiales: a) Pd/C, b) Pd-BiOI/C, c) Pd-BiOBr/C y d) Pd-BiOI/C, a una velocidad de barrido de 5 mV/s

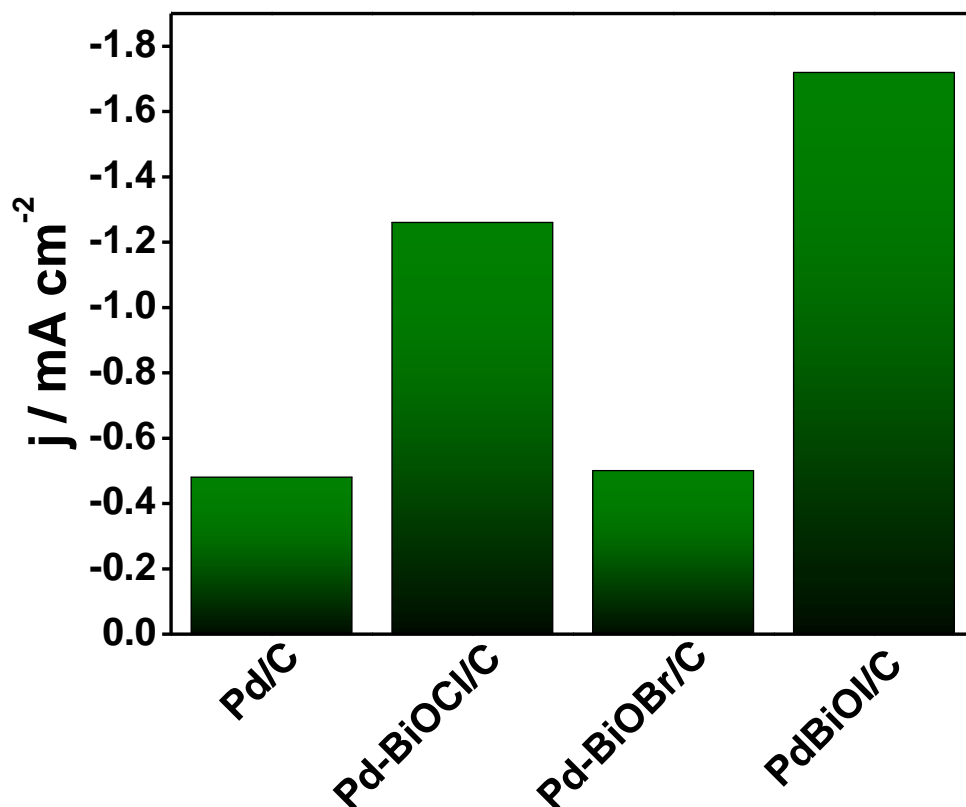


Figura 47.- Resumen de la densidad de corriente obtenida a -0.8 V, en condiciones de saturación con CO₂ y bajo irradiación UV-Vis.

3.5.2.2 Fotoelectrocatalizadores $\text{Cu}_2\text{O-BiOX/C}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

En la **Figura 48a** se muestra el gráfico obtenido del material $\text{Cu}_2\text{O/C}$, en condiciones de saturación de N_2 bajo oscuridad. En donde se aprecian picos de oxidación y reducción correspondientes a especies de Cu en potenciales de 1.9 V y 0.2 V respectivamente, a potenciales por debajo de -0.8 V comienza la adsorción/absorción de H_2 . Al saturar la solución con CO_2 , la corriente generada cerca de la región de adsorción/absorción de H_2 aumenta. Esto está asociado a la reducción de la molécula de CO_2 , también se observa como los picos de reducción del Cu, aparecen a potenciales más positivos lo cual está asociado a la acidificación de la solución electrolítica debido al CO_2 . En la **Figura 48b**, para el $\text{Cu}_2\text{O-BiOCl/C}$ se obtuvieron picos de oxidación y reducción de Cu, sin observar picos que correspondan al material BiOCl. Haciendo un acercamiento a la parte de reducción del material, se observa como las densidades de corriente presentan una tendencia de aumento al ir cambiando las condiciones. También se distingue como el sobrepotencial para obtener corrientes de reducción disminuye cuando la solución electrolítica es saturada con CO_2 , lo cual está asociado con la actividad de este material para la reducción de CO_2 . En cuanto a la **Figura 48c** (Pd-BiOBr), se observó una tendencia similar a la mostrada en la figura anterior, siendo evidente (aunque en menor proporción) la actividad del material hacia la reducción de CO_2 . Por último, la **Figura 48d** correspondiente al material $\text{Cu}_2\text{O-BiOI/C}$, muestra un comportamiento similar a los materiales previo. Observando la zona de reducción a potenciales negativos, se puede observar como la densidad de corriente aumenta cuando la solución es saturada con CO_2 . Cabe mencionar que el material mezclado

con BiOI presentó una mayor actividad a la reacción de reducción de CO_2 . Esta actividad, en la mayoría de los casos, fue mejorada en presencia de irradiación UV-Vis. En la **Figura 49**, se hace una comparación de las densidades de corriente obtenidas a un potencial de -0.8 V en condición de saturación de CO_2 en el sistema y bajo irradiación UV-Vis, para cada uno de los materiales estudiados.

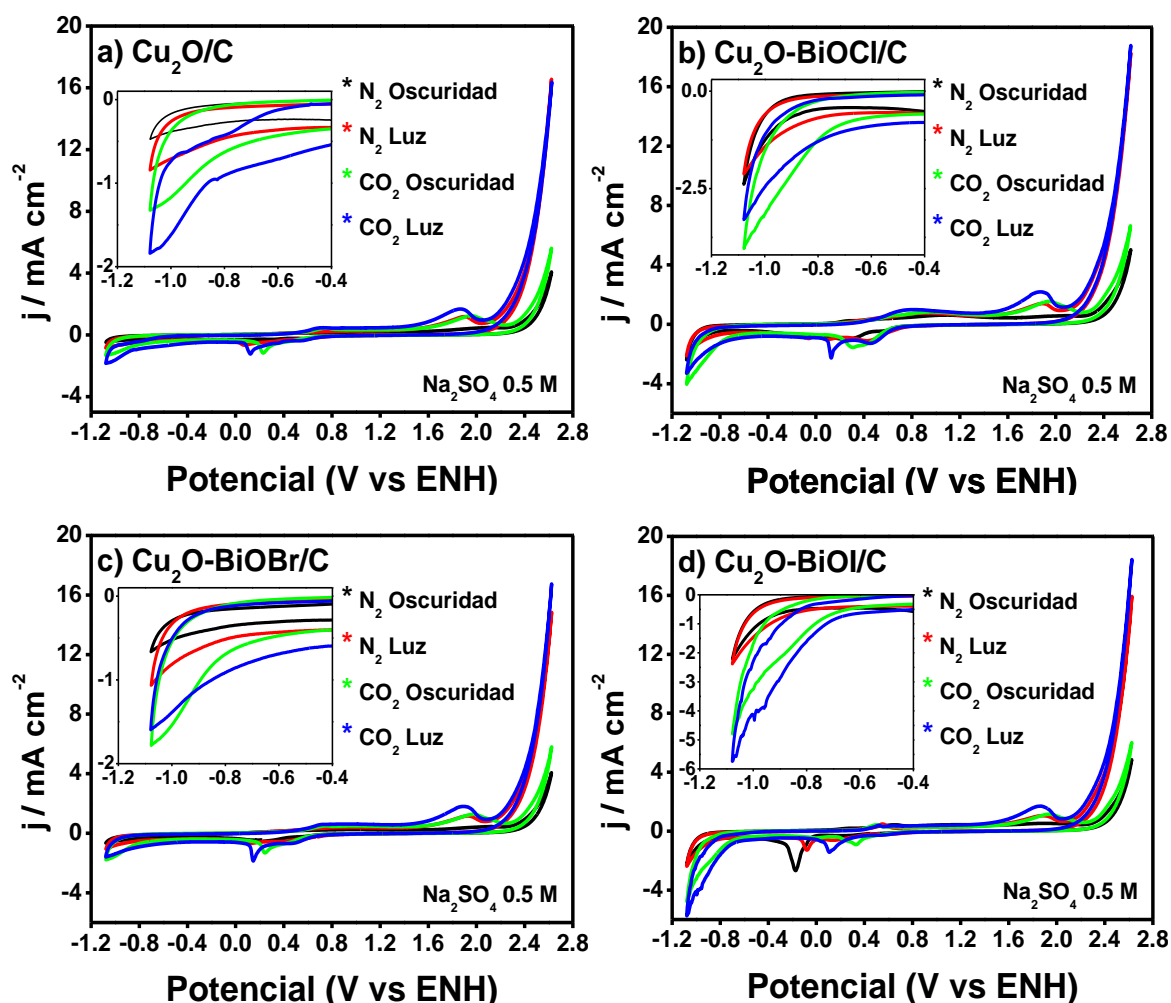


Figura 48.- Fotoelectroreducción de CO_2 de los materiales: a) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{C}$, b) $\text{Cu}_2\text{O-BiOI}/\text{C}$, c) $\text{Cu}_2\text{O-BiOBr}/\text{C}$ y d) $\text{Cu}_2\text{O-BiOI}/\text{C}$, a una velocidad de barrido de 5 mV/s

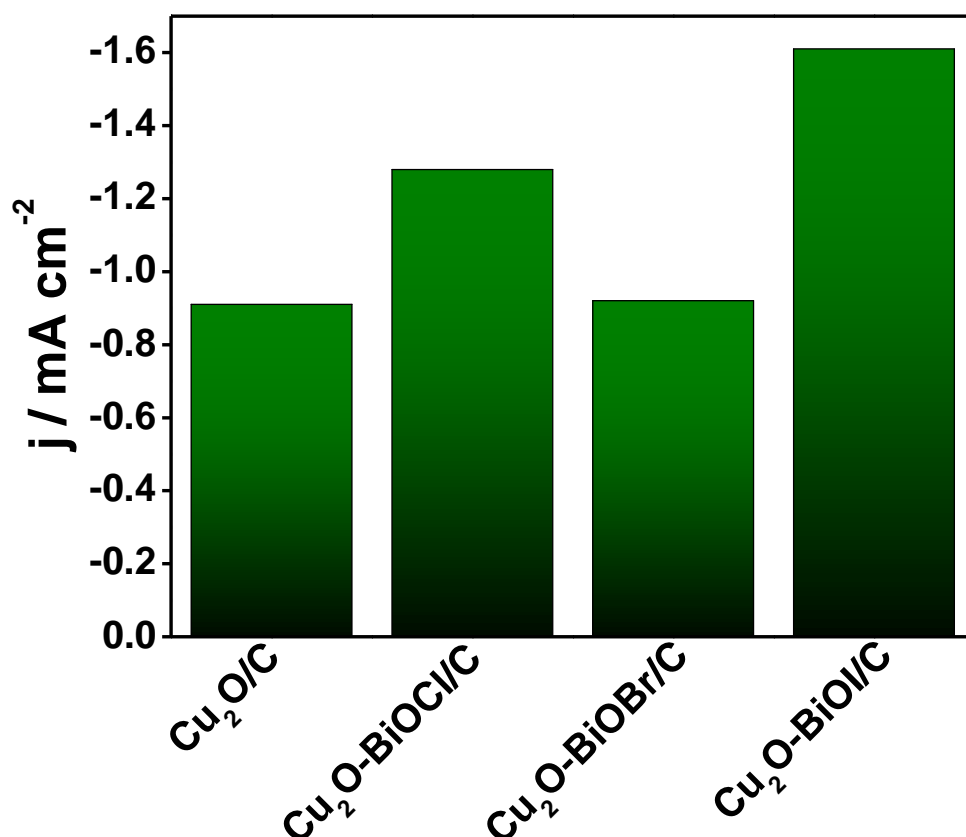


Figura 49.- Resumen de la densidad de corriente obtenida a -0.8 V, en condiciones de saturación con CO₂ y bajo irradiación UV-Vis.

3.5.2.3 Materiales Pd-Cu₂O-BiOX/C

En la **Figura 50a** se muestran los resultados obtenidos del material Pd-Cu₂O/C, en la condición de saturación con N₂ se observaron picos de oxidación y reducción característicos de cobre, los cuales se encuentran a potenciales alrededor de 1.8 y 0.2 V, respectivamente. Enfocándonos en la parte de reducción se observó que no existe un incremento significativo en las densidades de corriente antes y después de la adición de CO₂. Sin embargo, haciendo una comparación de la **Figura 47 y 51**, se observa que al utilizar una combinación entre un metal precioso como lo es el Pd y metal común como lo es el Cu, se obtiene una mayor actividad que un

material puramente de Pd. En la **Figura 50b**, se presentan los resultados obtenidos del material ternario Pd-Cu₂O-BiOCl/C, en el cual se aprecia una combinación de picos de oxidación y reducción tanto del Pd como del Cu los cuales se encuentran entre -0.4 y 0.8 V. Observando el recuadro interno, se muestra como la densidad de corriente aumenta de manera significativa cuando la solución electrolítica es saturada con CO₂ y aún más cuando a esta condición se le irradia luz UV-Vis. En las **Figuras 50c** (Pd-Cu₂O-BiOBr/C) y **50d** (Pd-Cu₂O-BiOI/C), se observan picos similares de óxido-reducción de los metales presentes en el material. Al igual que el material con BiOCl, estos dos materiales muestran un incremento en la corriente al saturar la solución electrolítica con CO₂ y al irradiar luz UV-Vis, lo cual es un indicio de una mayor actividad hacia la conversión de la molécula de CO₂. Como se puede observar, al combinar un material electrocatalítico con un material fotocatalítico, podemos incrementar la actividad hacia una reacción, en este caso corresponde a la reacción de reducción de CO₂. Por último, en la **Figura 51**, se hace una comparación de las densidades de corriente obtenidas a un potencial de -0.8 V en condición de saturación de CO₂ en el sistema y bajo irradiación UV-Vis, para cada uno de los materiales estudiados.

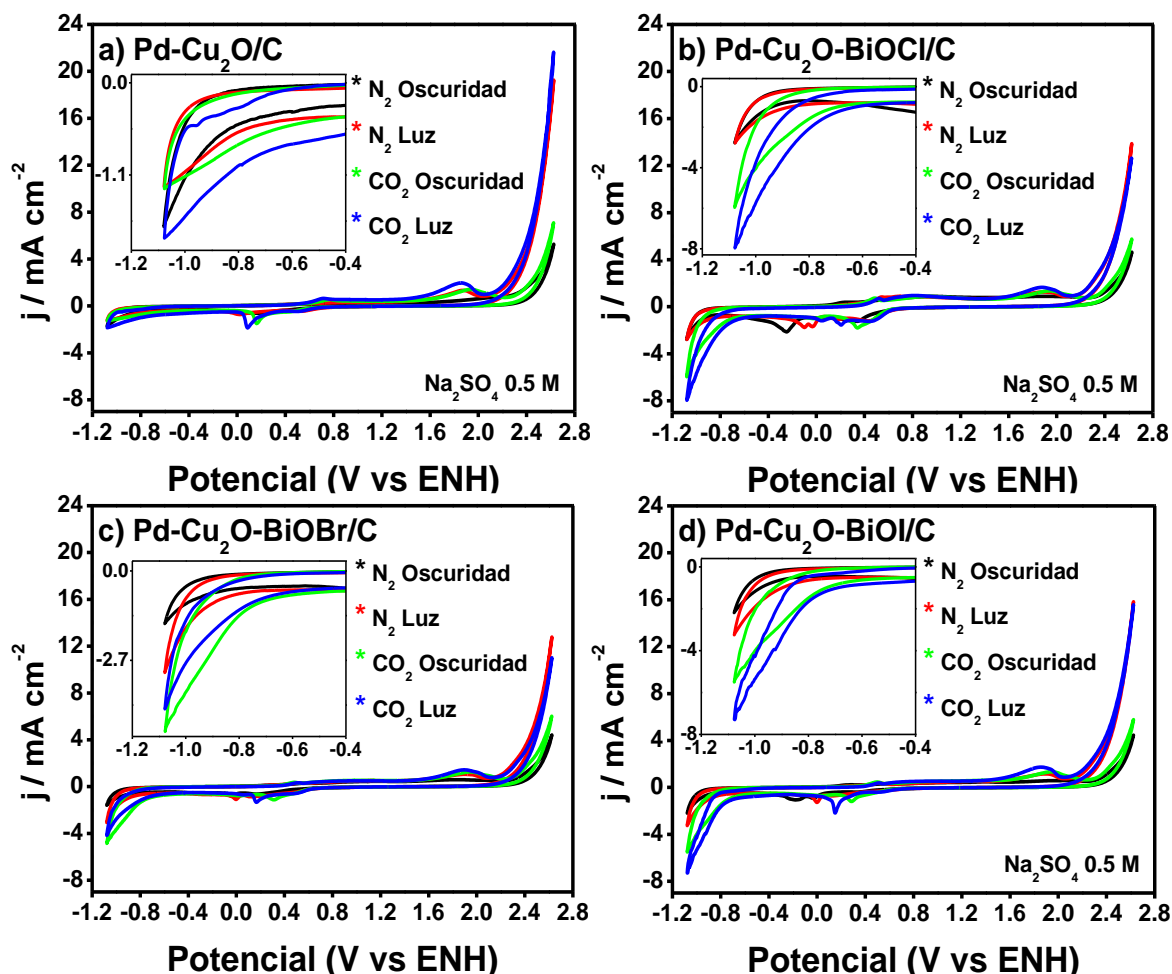


Figura 50.- Fotoelectroreducción de CO₂ de los materiales: a) Pd-Cu₂O/C, b) Pd-Cu₂O-BiOCl/C, c) Pd-Cu₂O-BiOBr/C y d) Pd-Cu₂O-BiOI/C, a una velocidad de barrido de 5 mV/s

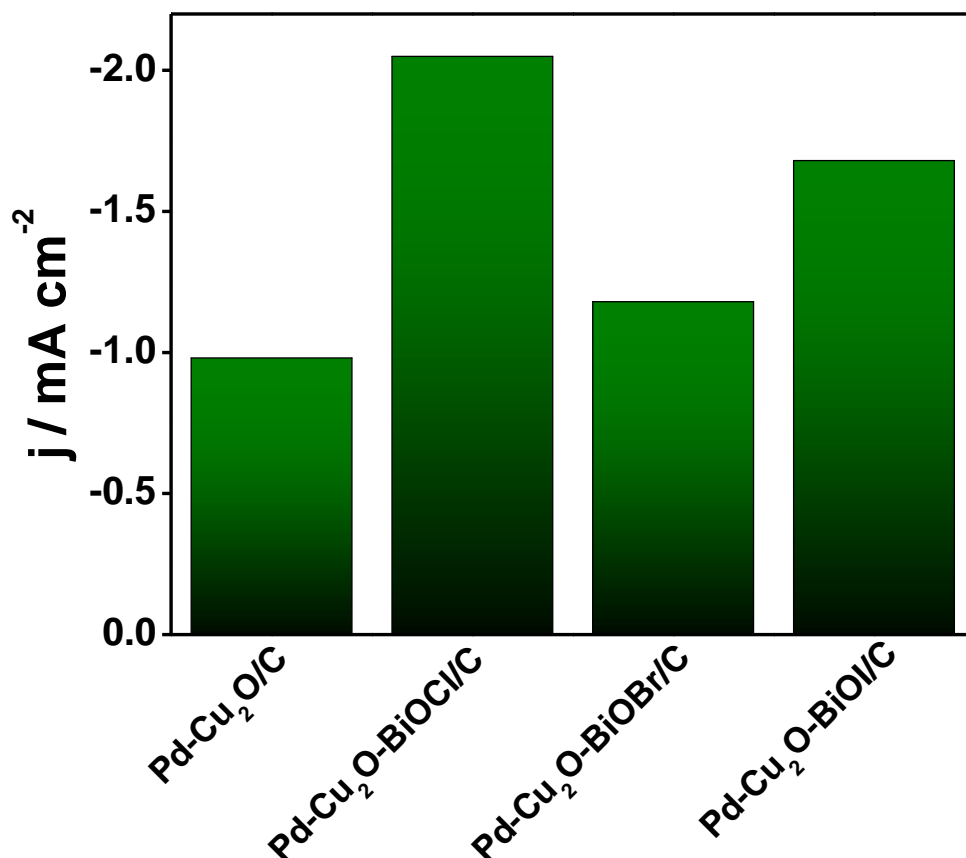


Figura 51.- Resumen de la densidad de corriente obtenida a -0.8 V en condiciones de saturación con CO₂ y bajo irradiación UV-Vis.

3.5.2.4 Materiales Pd-SnO₂-BiOX/C

En la **Figura 52a**, la cual corresponde al material Pd-SnO₂/C, al estar en condición de saturación de N₂ se observó un pico de reducción alrededor de los 0.0 V, el cual es característico de la reducción de Pd y alrededor de los 2.0 V un pico de oxidación del mismo. Cuando la solución es saturada con CO₂ se generó un incremento en la densidad de corriente la cual atribuida a la conversión de CO₂. Como se muestra en el acercamiento a potenciales menores, esta densidad de corriente se ve aumentada aún más cuando se irradia luz UV-Vis. En las **Figuras 52b** (Pd-SnO₂-BiOCl/C), **52c** (Pd-SnO₂-BiOBr/C) y **52d** (Pd-SnO₂-BiOI/C), se observó un comportamiento similar que la **Figura 52a**, ya que son similares los picos de

reducción y oxidación del Pd, la densidad de corriente se ve afectada de manera positiva cuando la solución electrolítica es saturada con CO_2 y es perturbada con irradiación UV-Vis. Este resultado se puede comprobar con la **Figura 53**, en la cual se hace una comparación de las densidades de corriente obtenidas a un potencial de -0.8 V en condición de saturación de CO_2 en el sistema y bajo irradiación UV-Vis, para cada uno de los materiales estudiados.

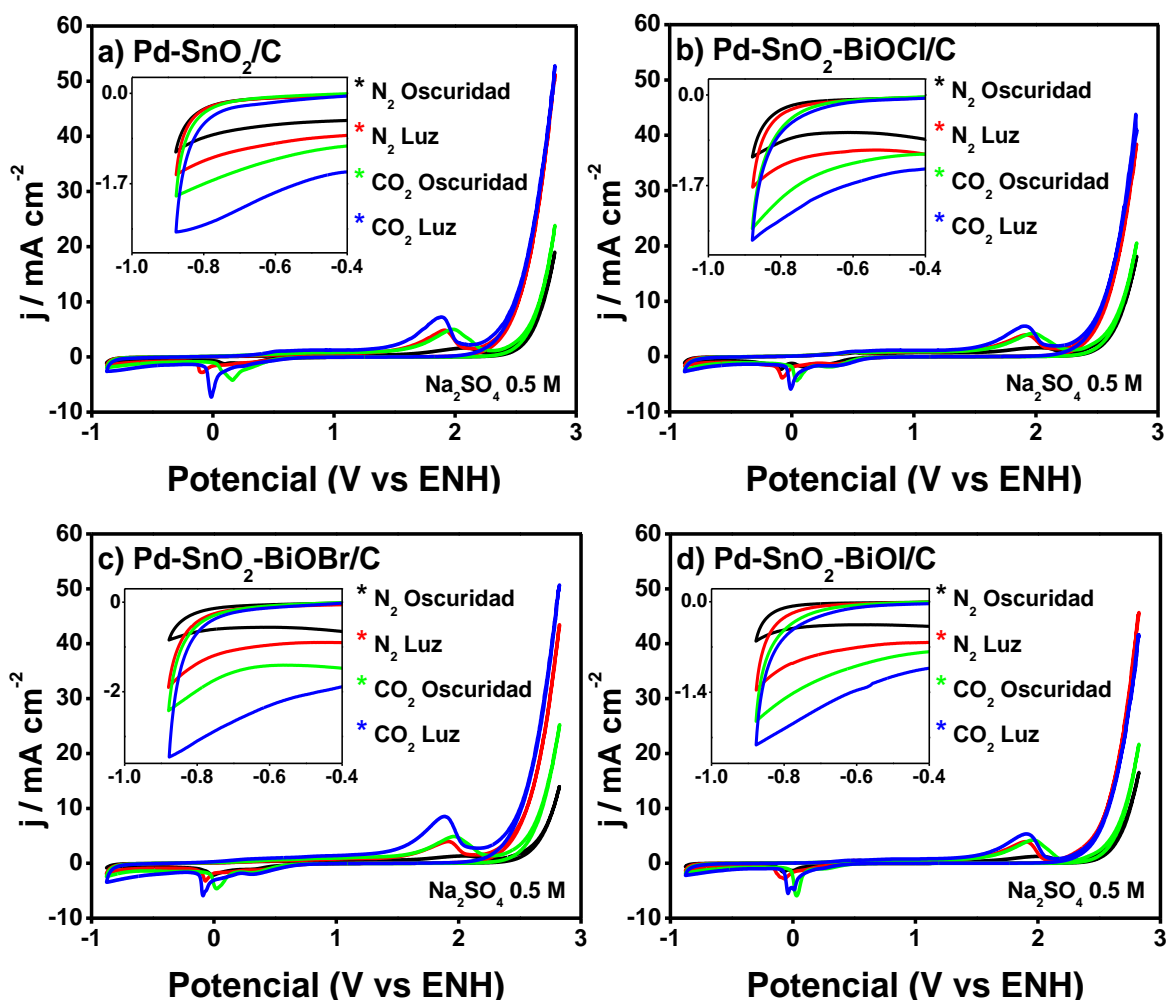


Figura 52.- Fotoelectroreducción de CO_2 de los materiales: a) Pd-SnO₂/C, b) Pd-SnO₂-BiOCl/C, c) Pd-SnO₂-BiOBr/C y d) Pd-SnO₂-BiOI/C, a una velocidad de barrido de 5 mV/s

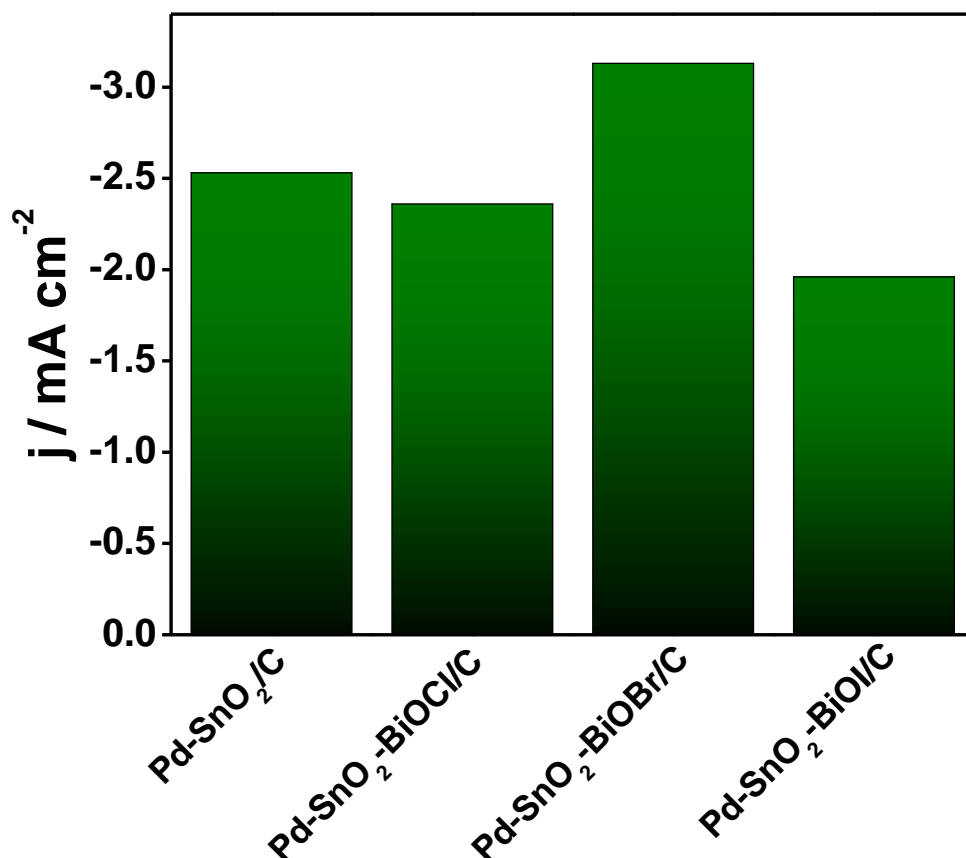


Figura 53.- Resumen de la densidad de corriente obtenida a -0.8 V, en condiciones de saturación con CO_2 y bajo irradiación UV-Vis.

En la **Figura 54**, se hace un resumen de los resultados obtenidos de cada uno de los fotoelectrocatalizadores, bajo la condición de saturación con CO_2 y bajo irradiación UV-Vis. Tomando en cuenta que los potenciales a los cuales la densidad de corriente fue tomada es la siguiente: -0.8 V para todos los fotoelectrocatalizadores. Se demuestra que los materiales ternarios de $\text{Pd-SnO}_2\text{-BiOX/C}$ presentan la mejor actividad en la reacción de reducción de CO_2 . De igual manera, el electrocatalizador binario $\text{Pd-SnO}_2/\text{C}$ muestra una actividad mayor que los otros fotoelectrocatalizadores, debido a las propiedades de adsorción y desorción de esta molécula. Sin embargo, esta actividad aumenta aún más cuando

se añade un fotocatalizador, gracias a la propiedad de foto-activación del material la cual brinda portadores de carga adicionales para llevar a cabo el proceso de fotoelectroreducción, mejorando la separación de cargas y disminuyendo a la recombinación de estas.

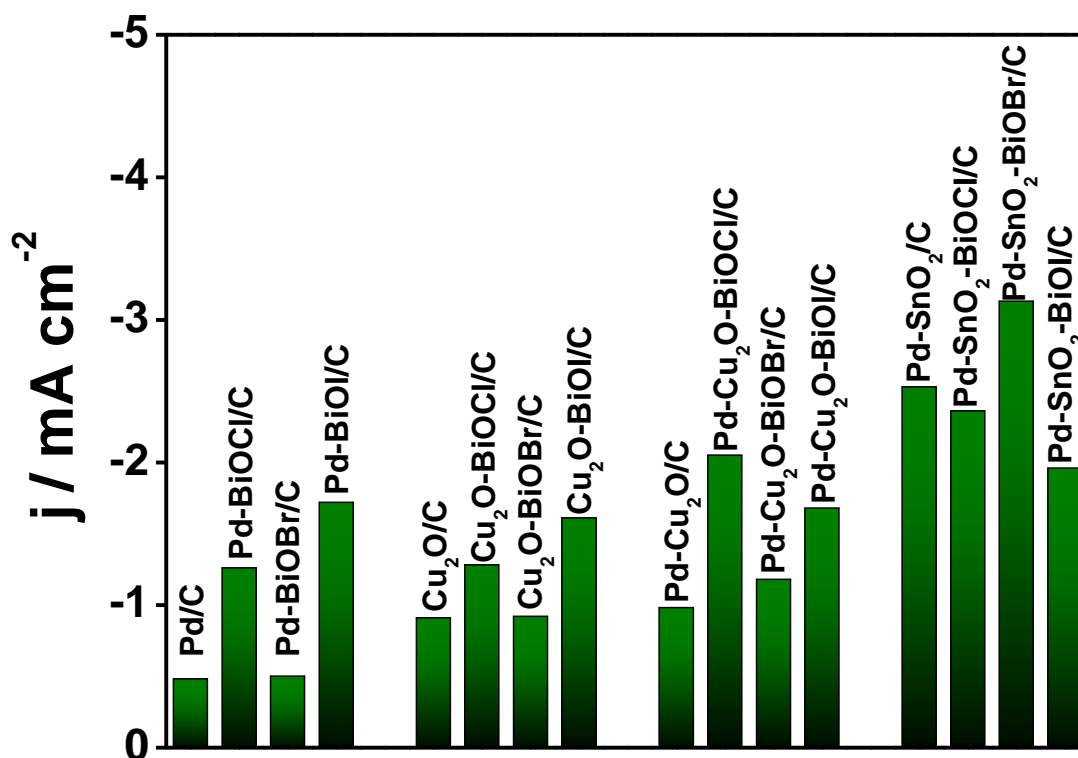


Figura 54.- Resumen de la densidad de corriente obtenida a -0.8 V y -1.0 V, de los materiales Pd-BiOX/C, Cu₂O-BiOX/C, Pd-Cu₂O-BiOX/C y Pd-SnO₂-BiOX/C en condiciones de saturación con CO₂ y bajo irradiación UV-Vis.

Es importante mencionar que en los resultados mostrados en las secciones 3.5.2.2 hasta la 3.5.2.4, los voltamogramas mostraron actividad, no solo en la región de reducción, sino también un incremento en la corriente hacia la evolución de oxígeno, además, de que se aprecia una reducción en el sobrepotencial necesario para llevar a cabo esta reacción. Este comportamiento solo es visible cuando los materiales

son expuestos a irradiación UV-Vis. Esto puede ser debido a la presencia de óxidos metálicos en la superficie de los fotoelectrocatalizadores. Ya que al estar expuestos a la irradiación UV-Vis, el composito aprovecharía la generación del par hueco-electrón para llevar a cabo una transferencia electrónica del fotocatalizador hacia el electrocatalizador, lo cual generaría una deficiencia de carga en la superficie de los óxidos metálicos. Por lo tanto, se puede dar la adsorción de especies OH generadoras de oxígeno a potenciales más positivos. En segundo lugar, este comportamiento puede ser explicado gracias al análisis de cronoamperometría hecho a los fotocatalizadores individualmente. Ya que, se observó cómo estos materiales presentan un comportamiento heterogéneo tanto de material “tipo n” como “tipo p”, debido a las cargas acumuladas que se encuentran en la superficie del material. Esto podría dar lugar a activar el composito semiconductor bajo irradiación UV-Vis para llevar a cabo procesos fotoelectrocatalíticos de oxidación.

CAPÍTULO IV

4.- Conclusiones y recomendaciones

4.1 Conclusiones

A partir del análisis de los resultados obtenidos en este trabajo de investigación, se puede concluir que la síntesis de los electrocatalizadores (Pd/C, Cu₂O/C, SnO_x/C, Pd-Cu₂O/C y Pd-SnO₂/C), mediante la reducción química de sales, es un método adecuado para obtener electrocatalizadores con tamaños de partículas nanométricas. Lo cual es importante para este tipo de materiales usados en electroquímica, ya que al obtener estos tamaños (alrededor de los 10 nm) se obtienen áreas superficiales adecuadas para llevar a cabo reacciones electrocatalíticas.

La actividad electroquímica de los materiales se estudió para llevar a cabo la RRCO₂ en dos soluciones electrolíticas (Na₂SO₄ 0.5 M y KHCO₃ 0.1 M) y bajo una fuente de irradiación de 450 W determinando que los materiales mostraron una mayor actividad en la solución de KHCO₃. Este fenómeno fue atribuido al equilibrio que se da entre los iones HCO₃⁻/CO, generando una mejor interacción entre el electrodo-electrolito, dando paso a una mejor actividad.

A excepción del electrocatalizador SnO_x/C, los materiales que mostraron una mayor actividad en la RRCO₂, fueron el Pd/C y Cu₂O/C, los cuales obtuvieron un menor tamaño de partícula. En el caso de Cu₂O/C se muestran partículas más dispersas, provocando una mayor área superficial, lo cual mejora la adsorción de la molécula de CO₂ en la superficie del material. Sin embargo, los materiales bimetálicos Pd-

$\text{Cu}_2\text{O}/\text{C}$ y $\text{Pd-SnO}_2/\text{C}$ mostraron que llevan a cabo la RRCO_2 a sobrepotenciales menores y presentando una cinética más rápida.

En este estudio se discute como el material SnO_x/C no muestra actividad hacia la RRCO_2 . Esto se comprobó con análisis DEMS y análisis electroquímicos como lo es la cronoamperometría, atribuido a que el material muestra una mayor afinidad con la REH, debido a la combinación de estados de oxidación del Sn el electrocatalizador.

Los principales productos obtenidos de la RRCO_2 utilizando los electrocatalizadores fueron el CH_4 , CO , HCOOH y el H_2 . Obteniendo que para el material Pd/C , el principal producto fue el CO , mientras que para el $\text{Pd-Cu}_2\text{O}/\text{C}$ son el CO mayoritariamente seguido por el CH_4 . Para los materiales $\text{Cu}_2\text{O}/\text{C}$, SnO_x/C y $\text{Pd-SnO}_2/\text{C}$, fueron el CO , H_2 y una combinación de CH_4 y CO , respectivamente.

Por otra parte, se logró sintetizar los materiales fotocatalíticos (BiOX , $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), por el método de solvotermal. Con lo cual se obtuvo una morfología esférica en los tres materiales y tamaños de partículas mayores a los obtenidos por el método de reducción química de sales. Comprobando que los diferentes tipos de síntesis tienen una fuerte influencia en las propiedades fisicoquímicas de los materiales. Algunas de estas propiedades son, el tamaño de partícula, cristalinidad, área superficial, entre otras.

Los análisis fisicoquímicos muestran como los fotocatalizadores base bismuto como lo son los BiOX , presentaron propiedades adecuadas para ser empleados en la RRCO_2 , fotoelectroquímicamente. Esto es asociado principalmente a la capacidad

de absorción de la irradiación UV-Vis y su estructura tipo “sándwich” lo cual provoca que las cargas presenten un menor grado de recombinación.

De los tres materiales fotocatalíticos utilizados (BiOCl, BiOBr y BiOI), el que presenta una mayor actividad hacia la RRCO_2 fue el BiOI, el cual mostró ser más activo bajo la irradiación UV-Vis y presentar la menor resistencia a la transferencia de cargas, esto debido a que el material presentó una morfología más definida y un band gap menor que los otros dos materiales.

El método de impregnación húmeda se utilizó efectivamente en la obtención de los composites metal/óxido/carbón, sin modificar las propiedades fisicoquímicas de estos materiales. Se reportó por primera vez la actividad fotoelectrocatalítica en la reacción de reducción de CO_2 de los materiales investigados en este trabajo. Los materiales con mayor actividad fueron los de Pd-SnO₂-BiOX/C (Pd-SnO₂-BiOBr/C, 3.13 mV cm⁻¹), atribuyéndose esta actividad principalmente a una menor recombinación del par hueco (h^+) - electrón (e^-), una mejor absorción de la irradiación UV-Vis y una mejor adsorción/desorción de la molécula de CO_2 .

El Pd-SnO₂-BiOX/C exhibe 12 veces mejor eficiencia fotoelectrocatalítica con respecto al Pd/C, esto debido a la incorporación de SnO₂ y BiOX, los cuales son materiales activos a la irradiación UV-Vis, los cuales provocan una menor recombinación del par hueco electrón debido a la estructura de estos.

Como última conclusión de este trabajo se enfoca en la hipótesis que se planteó en el trabajo. Ya que se puede determinar que es factible llevarse a cabo la RRCO_2 , empleando materiales fotoelectrocatalíticos, empleando los materiales de Pd, Cu y

Sn como electrocatalizadores y BiOCl, BiOBr y BiOI, como fotocatalizadores. Y con el acoplamiento de estos se forman estructuras que optimizan los procesos de separación y transferencia de cargas, así como la adsorción/desorción de la molécula de CO₂ en la superficie de los materiales, lo cual se refleja en el incremento en la actividad fotoelectrocatalítica hacia la RRCO₂.

4.2 Recomendaciones

Con base en los resultados y conclusiones anteriormente mencionados se presentan las siguientes recomendaciones para trabajos futuros:

- 1.- Como se demuestra, las estructuras que se generan en la combinación de diferentes tipos de materiales propician de manera adecuada los procesos de transferencia y aprovechamiento de cargas, por lo que un estudio de la obtención de diferentes morfologías, de acuerdo a los procesos de síntesis controlados es recomendable para mejorar aún más la actividad hacia un proceso en específico.
- 2.- Un estudio estructural y de propiedades electrónicas de los materiales para obtener información correspondiente a los procesos de absorción y desorción de los materiales, los cuales beneficiarían un proceso selectivo de los productos a obtener en la RRCO₂
- 3.- El estudio de los materiales base bismuto, BiOX, puede dar paso a una mejora no solo en la RRCO₂, sino también podrían ser utilizados en la reacción de evolución de oxígeno lo cual generaría un material que lleve a cabo ambos procesos de manera simultánea.

4.- El uso de diferentes soluciones electrolíticas provocará un mejoramiento en la actividad hacia procesos tanto de oxidación como de reducción, así que un estudio de estas soluciones, propiciaría información de cual electrolito sería mejor utilizar en cada proceso.

5.- El uso de un monocromador aumentaría la actividad hacia la RRCO_2 , debido a la manipulación de la longitud de onda adecuada, mejorando aún más los procesos de separación de cargas.

6.- Como se ha mencionado, la reacción de evolución de oxígeno, debido al aumento de corriente y disminución del sobrepotencial, lo cual, fue un resultado que no se esperaba, sin embargo, un estudio profundo de estos materiales demostrará cuales son las propiedades adecuadas para llevar a cabo esta reacción.

Referencias

1. *About Global Warming and Climate Change: Back to basics*. 2009: United States Environmental Protection Agency (EPA).
2. Martínez Arroyo, A., *Cambio Climático. Agenda Ciudadana, tecnología e innovación*, A.M.d.C. A.C., Editor. 2013: Mexico, D. F. p. p. 16.
3. Liu, C. and X. Li, *Carbon storage and sequestration by urban forests in Shenyang, China*. Urban Forestry & Urban Greening, 2012. **11**(2): p. 121-128.
4. *Registro Nacional de Emisiones (RENE)*. 2015 [cited 2018].
5. Liang, J., et al., *Metal diselenide nanoparticles as highly active and stable electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction*. Nanoscale, 2015. **7**(36): p. 14813-14816.
6. *Estos son los países de América Latina que más CO₂ emiten*. 2017 [cited 2018 septiembre 18].
7. *Inventario Nacional de emisiones de Gases y Compuestos de Efecto Invernadero (INEGYCEI)*. 2016 [cited 2018 septiembre 27].
8. *Inventario Nacional de Emisiones de Gases y Compuestos de Efecto Invernadero*. 2016 [cited 2018 septiembre].
9. Feng, D.-M., et al., *Recent Advances in Transition-Metal-Mediated Electrocatalytic CO₂ Reduction: From Homogeneous to Heterogeneous Systems*. Catalysts, 2017. **7**(12).
10. Luo, Y., J.M. Mora-Hernández, and N. Alonso-Vante, *Morphological impact onto organic fuel oxidation of nanostructured palladium synthesized via carbonyl chemical route*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2016. **765**: p. 79-86.
11. Panwar, N.L., S.C. Kaushik, and S. Kothari, *Role of renewable energy sources in environmental protection: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011. **15**(3): p. 1513-1524.
12. Carrasco, J.M., et al., *Power-Electronic Systems for the Grid Integration of Renewable Energy Sources: A Survey*. IEEE Transactions on Industrial Electronics, 2006. **53**(4): p. 1002-1016.
13. Dincer, I., *Renewable energy and sustainable development: a crucial review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2000. **4**(2): p. 157-175.
14. Perez, M.P.y.R., *A Fundamental Look at supply side energy reserves for the planet*. IEA-SHCP-Newsletter 2015. **62**.
15. Julieta C. Schallenberg Rodríguez, G.P.I., Carlos Hernández Rodríguez, Pedro Unamunzaga Falcón, Ramón García Déniz, Mercedes DíazTorres, Delia Cabrera Pérez, Gilberto Martel Rodríguez, Javier Pardilla Fariña y Vicente Subiela Ortin, *Energías Renovables y Eficiencia Energética*, ed. I.d.C. S.A. Vol. 1. 2008, Canarias. 148.
16. Goswami, D.Y., et al., *New and emerging developments in solar energy*. Solar Energy, 2004. **76**(1): p. 33-43.
17. Topcu, Y.I. and F. Ulengin, *Energy for the future: An integrated decision aid for the case of Turkey*. Energy, 2004. **29**(1): p. 137-154.
18. Zhou, Y.S.y.W., *Energy analysis of a CO₂ recycling system*. Energy Research, 2000. **24**(6): p. pp. 549-559.
19. Kawabe, Y.S.W.Z.T., *Performance analysis of a CO₂ recycling system which utilizes solar energy*. Energy Research 2001. **25**(3): p. pp. 275-280.
20. *Tipología y dimensionado de los sistemas fotovoltaicos*. 1999 [cited 2018 octubre 12].
21. Balat, M., *A Review of Modern Wind Turbine Technology*. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2009. **31**(17): p. 1561-1572.

22. Balat, M., *Usage of Energy Sources and Environmental Problems*. Energy Exploration & Exploitation, 2005. **23**(2): p. 141-167.
23. Bellarmine, G.T. and J. Urquhart, *Wind energy for the 1990s and beyond*. Energy Conversion and Management, 1996. **37**(12): p. 1741-1752.
24. Virginia, R.y. *Producción de Energía Eléctrica. Tipos de centrales* 2013 [cited 2018 noviembre 5].
25. *Energía Eólica*. 1999 [cited 2018 octubre 13].
26. Francisco J.F., C.P.D., Nicolás E.E., José F.G. y José M.H., *El Libro de las Energías Renovables*, ed. S.A.P.T. 1988, España.
27. Schallenber Rodríguez, P.I.e.a., *Energías Renovables y eficiencia energética*. Vol. Primera edición. 2008, Instituto Tecnológico de Canarias S.A.: España.
28. Cerdá, E., *Energía obtenida a partir de biomasa*. Cuadernos Económicos de ICE, 2009. **83**: p. 24.
29. Xu, D., et al., *Hydrogenation of Polystyrene in CO₂-Expanded Solvents: Catalyst Poisoning*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005. **44**(16): p. 6164-6170.
30. Sane, S., et al., *Raney metal catalysts: I. comparative properties of raney nickel proceeding from Ni-Ai intermetallic phases*. Applied Catalysis, 1984. **9**(1): p. 69-83.
31. Li, T., et al., *Photoelectrochemical Water Splitting Properties of Ti-Ni-Si-O Nanostructures on Ti-Ni-Si Alloy*. Nanomaterials (Basel, Switzerland), 2017. **7**(11): p. 359.
32. Nandi, S., et al., *Hydrogenation of Furfural with Nickel Nanoparticles Stabilized on Nitrogen-Rich Carbon Core-Shell and Its Transformations for the Synthesis of γ -Valerolactone in Aqueous Conditions*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018. **10**(29): p. 24480-24490.
33. Marwood, M., R. Doepper, and A. Renken, *In-situ surface and gas phase analysis for kinetic studies under transient conditions The catalytic hydrogenation of CO₂*. Applied Catalysis A: General, 1997. **151**(1): p. 223-246.
34. Huff, C.A. and M.S. Sanford, *Cascade Catalysis for the Homogeneous Hydrogenation of CO₂ to Methanol*. Journal of the American Chemical Society, 2011. **133**(45): p. 18122-18125.
35. Liu, H., et al., *Effect of CeO₂ addition on Ni/Al₂O₃ catalysts for methanation of carbon dioxide with hydrogen*. Journal of Natural Gas Chemistry, 2012. **21**(6): p. 703-707.
36. Flores Ramírez, N., & Mendizábal-Hernández, L., & Alba-Landa, J., *POTENCIAL DE CAPTURA Y ALMACENAMIENTO DE CO₂ EN EL VALLE DE PEROTE*. Foresta Veracruzana, 2012. **14**(1): p. 17-22.
37. Sigró Rodríguez, J.B.I., M.; Aguilar Anfrons, E. (eds.), *Evaluación del problema de la acidificación en el Mediterráneo mediante series temporales de pH y experimentos con corales*. Tarragona: Asociación Española de Climatología, 2008: p. p. 183-188.
38. Gong, W.Z.L.Z.P.Y.X.C.H.D.A.L.C.H.Z.J.J., *Morphological and Compositional Design of Pd-Cu Bimetallic Nanocatalysts with Controllable Product Selectivity toward CO₂ Electroreduction*. Small, 2018. **14**(7): p. p. 1703314.
39. Neil S. Spinner, J.A.V.a.W.E.M., *Recent progress in the electrochemical conversion and utilization of CO₂*. Catal. Sci. Technol., 2012. **2**: p. p. 19-28.
40. Varela, A.S., et al., *CO₂ Electroreduction on Well-Defined Bimetallic Surfaces: Cu Overlayers on Pt(111) and Pt(211)*. The Journal of Physical Chemistry C, 2013. **117**(40): p. 20500-20508.
41. Linsebigler, A.L., G. Lu, and J.T. Yates, *Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results*. Chemical Reviews, 1995. **95**(3): p. 735-758.
42. Bloch, F., *Generalized Theory of Relaxation*. Physical Review, 1957. **105**(4): p. 1206-1222.
43. Herring, C., *Critique of the Heitler-London Method of Calculating Spin Couplings at Large Distances*. Reviews of Modern Physics, 1962. **34**(4): p. 631-645.

44. Wang, W.-N., *Comparison of CO₂ Photoreduction Systems: A Review*. Aerosol and Air Quality Research, 2014.
45. Zhang, X., et al., *A perovskite solar cell-TiO₂@BiVO₄ photoelectrochemical system for direct solar water splitting*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(43): p. 21630-21636.
46. Wang, Y.L., Junlang & Wang, Yifei & Al-Enizi, Abdullah & Zheng, Gengfeng., *Tuning of CO₂ Reduction Selectivity on Metal Electrocatalysts*. Small, 2017.
47. Varela, A.S., et al., *Controlling the selectivity of CO₂ electroreduction on copper: The effect of the electrolyte concentration and the importance of the local pH*. Catalysis Today, 2016. **260**: p. 8-13.
48. STASINAKIS, A.S., *USE OF SELECTED ADVANCED OXIDATION PROCESSES (AOPs) FOR WASTEWATER TREATMENT – A MINI REVIEW* Global NEST, 2008. **10**(3): p. pp. 376-385.
49. Liu, L., et al., *Photocatalytic CO₂ Reduction with H₂O on TiO₂ Nanocrystals: Comparison of Anatase, Rutile, and Brookite Polymorphs and Exploration of Surface Chemistry*. ACS Catalysis, 2012. **2**(8): p. 1817-1828.
50. Lee, J.S. and J. Jang, *Hetero-structured semiconductor nanomaterials for photocatalytic applications*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014. **20**(2): p. 363-371.
51. Sánchez Martínez, D., A. Martínez-de la Cruz, and E. López Cuéllar, *Photocatalytic properties of WO₃ nanoparticles obtained by precipitation in presence of urea as complexing agent*. Applied Catalysis A: General, 2011. **398**(1): p. 179-186.
52. Tu, W., Y. Zhou, and Z. Zou, *Photocatalytic Conversion of CO₂ into Renewable Hydrocarbon Fuels: State-of-the-Art Accomplishment, Challenges, and Prospects*. Advanced Materials, 2014. **26**(27): p. 4607-4626.
53. Yuan, L. and Y.-J. Xu, *Photocatalytic conversion of CO₂ into value-added and renewable fuels*. Applied Surface Science, 2015. **342**: p. 154-167.
54. Qin, G., et al., *Photocatalytic reduction of carbon dioxide to formic acid, formaldehyde, and methanol using dye-sensitized TiO₂ film*. Applied Catalysis B: Environmental, 2013. **129**: p. 599-605.
55. Maeda, K., *Z-Scheme Water Splitting Using Two Different Semiconductor Photocatalysts*. ACS Catalysis, 2013. **3**(7): p. 1486-1503.
56. Sivula, K., *Metal Oxide Photoelectrodes for Solar Fuel Production, Surface Traps, and Catalysis*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2013. **4**(10): p. 1624-1633.
57. Batista, E.A. and M.L.A. Temperini, *Spectroscopic evidences of the presence of hydrogenated species on the surface of copper during CO₂ electroreduction at low cathodic potentials*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2009. **629**(1): p. 158-163.
58. Gonçalves, M.R., et al., *Selective electrochemical conversion of CO₂ to C₂ hydrocarbons*. Energy Conversion and Management, 2010. **51**(1): p. 30-32.
59. Machunda, R.L., JongGyu & Lee, J., *Microstructural surface changes of electrodeposited Pb on gas diffusion electrode during electroreduction of gas-phase CO₂*. Surface and Interface Analysis., 2010. **42**: p. pp. 564-567.
60. Machunda, R.L., H. Ju, and J. Lee, *Electrocatalytic reduction of CO₂ gas at Sn based gas diffusion electrode*. Current Applied Physics, 2011. **11**(4): p. 986-988.
61. Tang, W., Peterson, Andrew A., Varela, Ana Sofia, Jovanov, Zarko Petar, Bech, Lone, Durand, William J. Dahl, Søren Nørskov, Jens K. Chorkendorff, Ib, *The importance of surface morphology in controlling the selectivity of polycrystalline copper for CO₂ electroreduction*. Physical chemistry chemical physics : PCCP, 2012. **14**(1): p. 76-81.
62. Peterson, A.y.N., Jens K., *The electrochemical reduction of CO₂ into hydrocarbons and alcohols would allow renewable energy sources to be converted into fuels and chemicals*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2012. **3**: p. pp. 251-258.

63. Reske, R., et al., *Controlling Catalytic Selectivities during CO₂ Electroreduction on Thin Cu Metal Overlayers*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2013. **4**(15): p. 2410-2413.
64. Varela Gasque, A.S., Schlaup, Christian Georg, Jovanov, Zarko P., Malacrida, Paolo, Horch, Sebastian, Stephens, Ifan E. L., Chorkendorff, Ib, *CO₂ Electroreduction on Well-Defined Bimetallic Surfaces: Cu Overlayers on Pt(111) and Pt(211)*. The Journal of Physical Chemistry Part C, 2013. **117**(pp. 2020500--20508).
65. Baturina, O.A., Q. Lu, M.A. Padilla, L. Xin, W. Li, S. A., K. Artyushkova, P. Atanassov, F. Xu, A. Epshteyn, T. Brintlinger, M. Schuette, and G.E. Collins, *CO₂ Electroreduction to Hydrocarbons on Carbon-Supported Cu Nanoparticles*. American Chemical Society Catalysis, 2014. **4**: p. p. 14.
66. Reske, R., et al., *Particle Size Effects in the Catalytic Electroreduction of CO₂ on Cu Nanoparticles*. Journal of the American Chemical Society, 2014. **136**(19): p. 6978-6986.
67. Feng, X., et al., *Grain-Boundary-Dependent CO₂ Electroreduction Activity*. Journal of the American Chemical Society, 2015. **137**(14): p. 4606-4609.
68. Ma, S., et al., *Electroreduction of Carbon Dioxide to Hydrocarbons Using Bimetallic Cu–Pd Catalysts with Different Mixing Patterns*. Journal of the American Chemical Society, 2017. **139**(1): p. 47-50.
69. Sun, X.B.P.W.C.C.Z.P.S.L.D.Y.S.R.G.P.W.W.P.Y., *Exclusive Formation of Formic Acid from CO₂ Electroreduction by a Tunable Pd-Sn Alloy*. Angewandte Chemie, 2017. **129**(40): p. pp. 12387-12391.
70. Gao, D., et al., *Enhancing CO₂ Electroreduction with the Metal–Oxide Interface*. Journal of the American Chemical Society, 2017. **139**(16): p. 5652-5655.
71. Cave, E.R., et al., *Trends in the Catalytic Activity of Hydrogen Evolution during CO₂ Electroreduction on Transition Metals*. ACS Catalysis, 2018. **8**(4): p. 3035-3040.
72. Qi, L., et al., *Mechanistic Understanding of CO₂ Electroreduction on Cu₂O*. The Journal of Physical Chemistry C, 2018. **122**(10): p. 5472-5480.
73. E.A., M.N.F.a.D., *Electronic processes in non-crystalline materials*. 1971, Oxford.
74. Benedict, M.G., et al., *Reflection and transmission of ultrashort light pulses through a thin resonant medium: Local-field effects*. Physical Review A, 1991. **43**(7): p. 3845-3853.
75. Flores B., E., Ballesteros I., Y., & Korswagen, R., *Voltametría cíclica y la espectroscopía electroquímica. Parte II : Breve estudio del sistema quinona – hidroquinona por voltametría cíclica*. Revista De Química, (1996). **10**(1): p. 23-30.
76. José Manuel Pingarrón Carrazón, P.S.B., *Química electroanalítica fundamentos y aplicaciones*, ed. Síntesis. 1999, España.
77. Gueshi, T., K. Tokuda, and H. Matsuda, *Voltammetry at partially covered electrodes: Part I. Chronopotentiometry and chronoamperometry at model electrodes*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1978. **89**(2): p. 247-260.
78. Ni, W., et al., *Efficient electrocatalytic reduction of CO₂ on Cu_xO decorated graphene oxides: an insight into the role of multivalent Cu in selectivity and durability*. Applied Catalysis B: Environmental, 2019. **259**: p. 118044.
79. Chen, Y., et al., *Recent advances in the utilization of copper sulfide compounds for electrochemical CO₂ reduction*. Nano Materials Science, 2019.